

**Manuela Junghänel**

**Herstellung und Charakterisierung von  
transparenten, elektrisch leitfähigen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -  
Dünnschichten durch Gleichstrom- und Puls-  
Magnetron-Sputtern**

# Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für  
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf  
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein

## Band 6

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut ([www.tu-ilmenau.de/wt](http://www.tu-ilmenau.de/wt)) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

# **Herstellung und Charakterisierung von transparenten, elektrisch leitfähigen $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Dünnschichten durch Gleichstrom- und Puls- Magnetron-Sputtern**

Manuela Junghänel



Universitätsverlag Ilmenau  
2012

# Impressum

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 10. Mai 2011

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein  
(TU Ilmenau)

2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Schaaf  
(TU Ilmenau)

3. Gutachter: Dr. rer. nat. Johannes Strümpfel  
(VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH)

Tag der Verteidigung: 25. November 2011

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

**Universitätsverlag Ilmenau**

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

[www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag](http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag)

## **Herstellung und Auslieferung**

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

[www.mv-verlag.de](http://www.mv-verlag.de)

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-017-4 (Druckausgabe)

URN urn:nbn:de:gbv:ilm1-2011000464



Für meinen Mann Michael,  
meine Kinder Julia und Lucas  
und für Marlene.



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung zum Thema</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Motivation . . . . .   | 1         |
| 1.2      | Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit . . . . .   | 4         |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen</b>  | <b>7</b>  |
| 2.1      | Elektrische Leitfähigkeit in polykristallinen TCOs . . . . .                                   | 7         |
| 2.1.1    | Strukturdefekte in realen Festkörpern . . . . .  | 8         |
| 2.1.2    | Ladungsträgerkonzentration in TCOs . . . . .   | 10        |
| 2.1.3    | Ladungsträgertransport in TCOs . . . . .   | 12        |
| 2.1.4    | Der Einfluss von Korngrenzen auf den Ladungsträgertransport in polykristallinen TCOs . . . . . | 13        |
| 2.1.5    | Thermische Nachbehandlung nichtkristalliner Schichten . . . . .                                | 15        |
| 2.1.6    | Morphologie gesputterter Dünnschichten . . . . .   | 17        |
| 2.2      | Transparente leitfähige Oxide - TCOs . . . . .   | 20        |
| 2.2.1    | Einordnung von TCOs nach ihren Eigenschaften . . . . .   | 20        |
| 2.2.2    | TCOs auf der Basis von Indiumoxid . . . . .  | 22        |
| 2.2.3    | TCOs auf der Basis von Zinkoxid . . . . .  | 25        |
| 2.3      | Das undotierte Titanoxid $\text{TiO}_2$ . . . . .  | 27        |
| 2.3.1    | Kristallstruktur von $\text{TiO}_2$ . . . . .  | 27        |
| 2.3.2    | Punktdefekte in $\text{TiO}_2$ - Schichten . . . . .   | 30        |
| 2.3.3    | Dotierung von $\text{TiO}_2$ . . . . .   | 31        |
| 2.4      | Das Niob-dotierte Titanoxid $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . . . . .                                 | 33        |
| 2.4.1    | Kristallstruktur und elektrische Leitfähigkeit von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . . . . .          | 33        |
| 2.4.2    | Punktdefekte in $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . . . . .   | 34        |
| 2.4.3    | Elektronische Bandstruktur von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . . . . .                              | 35        |
| 2.4.4    | Mit PVD-Verfahren hergestellte $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten . . . . .                   | 37        |
| 2.5      | Abscheidung von Schichten mittels Magnetron-Sputtern . . . . .                                 | 40        |
| 2.5.1    | Gleichstrom-Magnetron-Sputtern . . . . .   | 43        |
| 2.5.2    | Puls-Magnetron-Sputtern . . . . .  | 44        |
| 2.5.3    | Sputtern von $\text{TiO}_2$ . . . . .  | 46        |
| 2.5.4    | Phasenbildung bei $\text{TiO}_2$ . . . . .   | 50        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelles</b>   | <b>53</b> |
| 3.1      | Magnetron-Sputtern von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten . . . . .                           | 53        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.1.1    | TiO <sub>2</sub> :Nb-Sputterprozess . . . . .   | 53        |
| 3.1.2    | Die Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900 . . . . .   | 53        |
| 3.1.3    | Konfiguration der TiO <sub>2</sub> :Nb-Targets . . . . .  | 55        |
| 3.1.4    | Energieeinspeisung in die Magnetronentladung . . . . .  | 55        |
| 3.2      | Versuchsdurchführung . . . . .  | 57        |
| 3.2.1    | Auswahl der Substrate . . . . .   | 57        |
| 3.2.2    | Parameter der Schichtabscheidung . . . . .  | 58        |
| 3.2.3    | Thermische Vor- und Nachbehandlung der TiO <sub>2</sub> :Nb-Schichten . . . . .                           | 58        |
| 3.3      | Charakterisierung der TiO <sub>2</sub> :Nb-Schichten und Messung der Eigenschaften . . . . .              | 61        |
| 3.3.1    | Schichtdickenmessung . . . . .  | 61        |
| 3.3.2    | Optische Eigenschaften . . . . .  | 61        |
| 3.3.3    | Elektrische Eigenschaften . . . . .   | 62        |
| 3.3.4    | Lichtmikroskopie . . . . .  | 64        |
| 3.3.5    | Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .   | 64        |
| 3.3.6    | Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .  | 65        |
| 3.3.7    | Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .  | 65        |
| 3.3.8    | Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) . . . . .   | 65        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse</b>   | <b>67</b> |
| 4.1      | Zusammensetzung des Targets und der gesputterten Schicht . . . .  | 67        |
| 4.1.1    | Auswahl der Zusammensetzung und Konfiguration des TiO <sub>2</sub> :Nb-Targets . . . . .                  | 67        |
| 4.1.2    | Untersuchung des TiO <sub>2</sub> :Nb-Targets . . . . .   | 68        |
| 4.1.3    | Chemische Zusammensetzung der TiO <sub>2</sub> :Nb-Schichten . . . .                                      | 70        |
| 4.2      | Sputtern von TiO <sub>2</sub> :Nb . . . . .   | 74        |
| 4.2.1    | Allgemeine Prozesseigenschaften . . . . .   | 74        |
| 4.2.2    | Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf die Eigenschaften von TiO <sub>2</sub> :Nb-Schichten . . . . . | 79        |
| 4.2.2.1  | Die Dotierung des Targets und zusätzlicher Sauerstoff im Prozessgas . . . . .                             | 79        |
| 4.2.2.2  | Der Prozessdruck . . . . .  | 83        |
| 4.2.2.3  | Der Duty-Cycle . . . . .  | 85        |
| 4.3      | Optische Eigenschaften der TiO <sub>2</sub> :Nb-Schichten . . . . .                                       | 90        |
| 4.3.1    | Problematik der Bestimmung der optischen Eigenschaften . . . .  | 90        |
| 4.3.2    | Einfluss der Dotierkonzentration . . . . .  | 91        |
| 4.3.3    | Einfluss der Schichtdicke . . . . .   | 91        |
| 4.4      | Elektrische Eigenschaften der TiO <sub>2</sub> :Nb-Schichten . . . . .                                    | 96        |
| 4.4.1    | Problematik der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften . . . . .                                       | 96        |
| 4.4.2    | Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit . . . . .   | 96        |
| 4.4.3    | Einfluss der Schichtdicke auf den spezifischen elektrischen Widerstand und die IR-Reflexion . . . . .     | 100       |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.4.4    | Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften . .  | 104        |
| 4.4.4.1  | Der spezifische elektrische Widerstand . . . . .   | 104        |
| 4.4.4.2  | Die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit  | 107        |
| 4.5      | Thermische Nachbehandlung der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten . . . . .  | 108        |
| 4.5.1    | Einfluss des Regimes der thermischen Behandlung . . . . .  | 108        |
| 4.5.2    | Einfluss der Atmosphäre während der thermischen Behandlung . . . . .   | 109        |
| 4.5.3    | Einfluss der Temperatur bei der thermischen Behandlung .   | 114        |
| 4.5.4    | Abscheidung von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf geheiztem Substrat mit anschließender thermischer Behandlung . . . . . | 117        |
| 4.6      | Untersuchung der Struktur von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . . . . .   | 119        |
| 4.6.1    | Morphologie der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten und Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop . . . . .             | 119        |
| 4.6.2    | Untersuchung der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten mittels XPS . . . . .   | 126        |
| <b>5</b> | <b>Bewertung und Diskussion der Ergebnisse</b>   | <b>131</b> |
| 5.1      | Einfluss der Dotierkonzentration . . . . .   | 131        |
| 5.2      | Einfluss des Prozessdrucks . . . . .   | 132        |
| 5.3      | Einfluss des Duty-Cycles . . . . .   | 132        |
| 5.4      | Thermische Nachbehandlung . . . . .  | 132        |
| 5.5      | Einfluss der Schichtdicke . . . . .  | 133        |
| 5.6      | Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff . . . . .   | 133        |
| 5.7      | Diskussion . . . . .   | 135        |
| <b>6</b> | <b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b>   | <b>137</b> |
| <b>7</b> | <b>Thesen</b>  | <b>141</b> |
| <b>8</b> | <b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>   | <b>145</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>151</b> |
|          | <b>Danksagung</b>  | <b>I</b>   |
|          | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>III</b> |



# Kapitel 1

## Einleitung zum Thema

### 1.1 Motivation

Transparente leitfähige Materialien, insbesondere transparente leitfähige Oxide (TCOs) werden in einer Vielzahl von Anwendungen in der transparenten Elektronik oder der Photovoltaik eingesetzt [Gra07]. Lag in den ersten Jahren der industriellen Anwendung solcher Schichten das Hauptaugenmerk auf einer hohen elektrischen Leitfähigkeit bei bestmöglicher Transmission im sichtbaren Spektralbereich (VIS) zum Einsatz als passive transparente Elektroden, so haben sich in den letzten Jahren die Anforderungen an transparente leitfähige Materialien hinsichtlich der Funktionalität geändert.

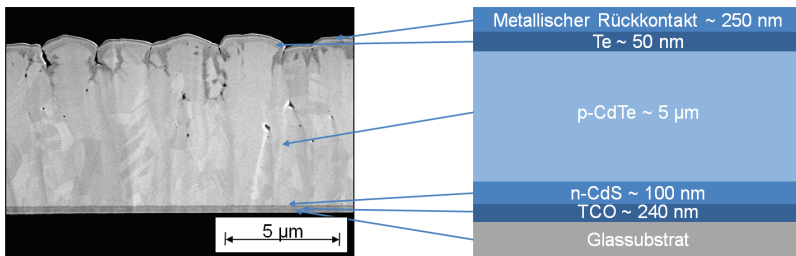
Für den Einsatz in der transparenten Elektronik, z.B. in transparenten Dünnschichttransistoren werden Materialien benötigt, die hoch transparent im VIS sind sowie niedrige Ladungsträgerkonzentrationen und hohe Ladungsträger- bzw. Feldeffektbeweglichkeiten aufweisen. TCOs wirken als elektrisch aktive Schichten, z.B. in transparenten p-n-Übergängen. Auf diesem Gebiet werden zur Zeit die oxidischen Halbleiter eingehend untersucht. Die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit führt zu kurzen Taktzeiten, die niedrige Ladungsträgerkonzentration der Schichten führt zu niedrigen Schaltströmen. Anwendungen sind beispielsweise energiesparende transparente Matrix-Schalteinheiten oder steuerbare organischen Leuchtdioden (OLEDs) [WKP08], [Gör08].

In der Photovoltaik finden TCOs bei Solarzellen als transparente Frontkontakte Anwendung [MRSV04]. Deren Anforderungen sind eine hohe Transmission im VIS, hohe Ladungsträgerkonzentration und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit. Aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen und optischen Eigenschaften sind die am häufigsten eingesetzten TCO-Materialien Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Fluor-dotiertes Zinnoxid ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). ITO ist sehr gut thermisch beständig und gut ätzbar. Da Indium ein sehr selten in der Erdmaterie vorkommendes chemisches Element ist, führt der steigende Bedarf zur Verknappung der Ressource, wodurch der Rohstoffpreis von Indium seit Jahren auf einem sehr hohen Preis-Niveau liegt. So betrug der Preis für ein Kilogramm Indium im Februar 2011 ca. 556 US\$ [Bun10]. Die Herstellung von  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ist aufgrund der Anwendung des stark toxi-

schen Fluors anspruchsvoll hinsichtlich der sicherheitstechnischen Ausstattung der Beschichtungsanlagen.

Das kostengünstigere Aluminium-dotierte Zinkoxid ( $\text{ZnO:Al}$ ) hat sich in den letzten Jahren als TCO für die Herstellung von Frontkontakten in Solarzellen etabliert. Es ist gut ätzbar und damit strukturierbar. In Industrieprozessen, bei denen hohe Temperaturen zum Einsatz kommen, ist  $\text{ZnO:Al}$  wegen begrenzter thermischer Beständigkeit nur bedingt einsetzbar. Es ist auch chemisch nicht so stabil wie  $\text{SnO}_2\text{:F}$  und verliert bei hohen Temperaturen ab  $450^\circ\text{C}$  seine guten elektrischen Eigenschaften [GH10].

Prozesse in der Photovoltaik, bei denen hohe Temperaturen zum Einsatz kommen, sind beispielsweise die Herstellung von mikrokristallinen Si- und CdTe-Solarzellen [SRMC85]. Bei mikrokristallinen Solarzellen erfolgt die Passivierung offener Bindungen durch Diffusion von Wasserstoff in das Absorbermaterial bei Temperaturen im Bereich von  $600^\circ\text{C}$  [PA06]. Bei der Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen erfolgt die Abscheidung von  $\text{SnO}_2\text{:F}$  oder ITO als TCO-Frontkontaktschicht bzw. sogenannte Fensterschicht auf Glas [PG09]. Danach werden die weiteren Schichten mittels Dünnschichttechnologien aufgebracht (siehe Schichtaufbau in Abbildung 1.1 [Zyw10]). Für hohe Wirkungsgrade soll der CdTe-Absorber im mikrokristallinen Gefüge vorliegen. Die Abscheidung des CdTe erfolgt bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$  und höher [PA06].  $\text{SnO}_2\text{:F}$  und ITO selbst benötigen zur Ausbildung der guten elektrischen und optischen Eigenschaften Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$ .

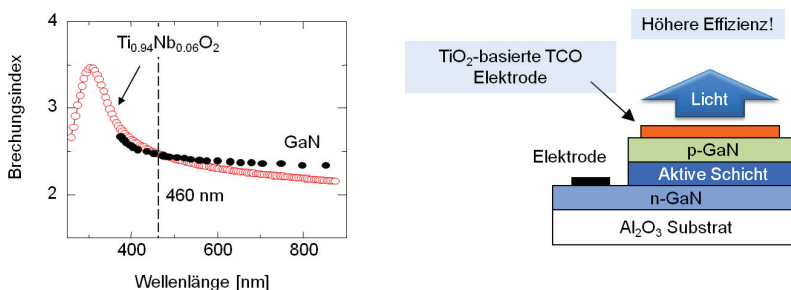


**Abbildung 1.1:** CdTe-Dünnschichtsolarzelle: links Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; rechts prinzipieller Schichtaufbau [Zyw10].

Die Entwicklung von Indium-freien kostengünstigen TCOs, die zudem auch bei hohen Temperaturen chemisch beständig sind, wird gegenwärtig stark vorangetrieben. In den letzten Jahren gab es einige Veröffentlichungen zu einem vielversprechenden TCO-Material: Niob-dotiertes Titanoxid ( $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ). So präsentierten Furubayashi et al. Nb-dotiertes  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation als neues TCO-Material [FHY<sup>+</sup>05].  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die mittels Laserstrahlverdampfung auf kristallinem Substrat abgeschieden wurden, zeigten einen spezifischen elektrischen Widerstand von  $(2 \dots 3) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Die Transmission dieser 40 nm dicken



Schichten lag im VIS bei 97%.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  ist ein weitgehend unbekanntes TCO, welches sehr gute Transparenz im VIS und hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt. Es zeichnet sich durch seine chemische Stabilität bei Temperaturen zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  aus. Amorphe  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  Schichten können spezifische elektrische Widerstände im Bereich  $(1 \dots 5) \, \Omega\text{cm}$  aufweisen. Durch Umwandlung der Schicht bei Temperaturen bis zu  $700^\circ\text{C}$  zu Anatas kann der spezifische elektrische Widerstand deutlich auf Werte im Bereich kleiner als  $1 \times 10^{-3} \, \Omega\text{cm}$  reduziert werden. Der hohe Brechungsindex von ca. 2,5 erhöht die Attraktivität von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  für den Einsatz als transparente Elektrode in blau leuchtenden LEDs auf der Basis von GaN [HH10]. Die Brechungsindizes von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  und GaN sind bei der Wellenlänge von 460 nm nahezu gleich, was zur maximalen Effizienz bei der Emission des blauen Lichts der LEDs führt (siehe Abbildung 1.2).



**Abbildung 1.2:**  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  als transparente Elektrode in blau leuchtenden LEDs auf der Basis von GaN;

Abhängigkeit des Brechungsindex von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  und GaN als Funktion der Wellenlänge (links); prinzipieller Schichtaufbau für eine blau leuchtende LED (rechts) [HH10].

Die Erforschung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  im Labormaßstab ist schnell vorangeschritten und zeigt das hohe Potenzial der Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  [YHK<sup>+</sup>10]. Bisher sind nur Beschichtungen auf kleinen Flächen bekannt. Das Verhalten und die Probleme bei der Schichtabscheidung auf großen Flächen sind dagegen weitestgehend unerforscht. Diese Arbeit soll einen Beitrag für die Etablierung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in der Großflächenbeschichtung und damit als TCO-Material für den industriellen Einsatz liefern.

## 1.2 Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit

Es ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Ist es möglich,  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten mit für TCOs typischen optischen und elektrischen Eigenschaften durch Gleichstrom- und Puls-Magnetron-Sputtern auf großen Flächen herzustellen?
- Wie wirken einzelne Parameter des Sputterprozesses auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ?
- Wie werden die optischen und elektrischen Eigenschaften von Struktur und Gefüge der Schichten bestimmt?
- Welchen Einfluss haben eine thermische Vorbehandlung des Substrates vor der Beschichtung und eine thermische Nachbehandlung auf die Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten?
- Kann die Eignung des Sputterns, eines etablierten industriellen PVD-Verfahrens, für die Herstellung von transparenten leitfähigen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, das auch für die Großflächenbeschichtung geeignet ist, nachgewiesen werden?

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

- In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen von TCOs und deren Schichtabscheidung durch Magnetron-Sputtern behandelt. Besonderes Gewicht wird hier auf die elektrische Leitfähigkeit in polykristallinen TCOs und die Wirkung von Strukturdefekten auf den Leitfähigkeitsmechanismus gelegt.
- Kapitel 3 geht auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen ein. Es werden insbesondere die Versuchsbedingungen, die Versuchsdurchführung und die verwendeten Charakterisierungsverfahren vorgestellt.
- In Kapitel 4 erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der Untersuchungen. Schwerpunkte sind die Bestimmung der Konzentration von Niob im Sputtertarget und in der Schicht, die Eigenschaften des Sputterprozesses und die Wirkung einzelner Prozessparameter auf die Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. Es wird der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Schichten untersucht. An ausgewählten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten werden Strukturuntersuchungen durchgeführt.
- In Kapitel 5 werden die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse diskutiert und bewertet.

- Die Zusammenfassung der Ergebnisse mit den sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen erfolgt in Kapitel 6.
- Im Kapitel 7 schließt die Arbeit mit den sich aus den Untersuchungen ableitbaren Thesen ab.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Elektrische Leitfähigkeit in polykristallinen TCOs

Transparente leitfähige Oxide zeichnen sich durch einen für Metalloxide geringen spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich ( $10^{-4} \dots 10^{-3}$ )  $\Omega\text{cm}$  bei hoher Transmission im sichtbaren Spektralbereich von 380 nm bis 780 nm (VIS) aus.

Die Transmission der TCOs im VIS wird durch den Bandabstand zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband bestimmt. Ist dieser Bandabstand größer als 3,3 eV, so ist das TCO im sichtbaren Spektralbereich oberhalb 380 nm transparent. Ein reduzierter Bandabstand bewirkt eine Verschiebung der Absorptionskante in den langwelligen Spektralbereich, wodurch die Transmission im VIS reduziert wird. Die elektrische Leitfähigkeit von TCOs lässt sich wie folgt unterscheiden [EKR08]:

- intrinsische Leitfähigkeit, bestimmt durch arteigene Defekte
- extrinsische Leitfähigkeit, bestimmt durch gezieltes Einbringen von artfremden Defekten, der Dotierung.

Die elektrischen und optischen, aber auch die mechanischen und chemischen Eigenschaften von TCO-Materialien können bei gleicher chemischer Zusammensetzung je nach Struktur (einkristallin, polykristallin oder nichtkristallin) und Textur sehr unterschiedlich sein. Mit Sputterverfahren werden meist nichtkristalline und polykristalline TCO-Schichten erzeugt. Das Gefüge einer polykristallinen TCO-Schicht mit ihren Korngrenzen und der Beschaffenheit der Kristallite bezüglich Form, Größe und Ordnung beeinflusst wesentlich den Ladungsträgertransport [Wei99]. Der Leitungsmechanismus in polykristallinen TCOs, die Beweglichkeit und Entstehung von ionischen und elektronischen Ladungsträgern in einem Festkörper sind abhängig von den unterschiedlichen Strukturdefekten, die in realen Festkörpern auftreten. Punktdefekte sind für die Realisierbarkeit von extrinsischen Leitern, Flächendefekte für den Ladungsträgertransport an Korngrenzen von großer Bedeutung.

### 2.1.1 Strukturdefekte in realen Festkörpern

In Festkörpern lassen sich in unterschiedlichen Arten von Strukturdefekten unterscheiden. In Tabelle 2.1 sind die Defekte zusammengestellt [Mai00].

**Tabelle 2.1:** Defekte in realen Festkörpern, aus Referenz [Mai00]:

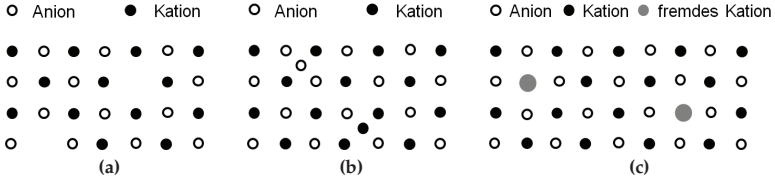
| Defekte        | Dimension       | Beispiel                                      |
|----------------|-----------------|---|
| Punktdefekte   | nulldimensional | atomare und elektronische Fehlstellen         |
| Liniendefekte  | eindimensional  | Versetzungen                                  |
| Flächendefekte | zweidimensional | innere Grenzflächen und<br>äußere Oberflächen |
| Volumendefekte | dreidimensional | Poren oder Einschlüsse<br>fester Fremdphasen  |

Die Freie Enthalpie von perfekten Festkörpern wird durch die Bindungsenergie und die Schwingungsenergie beeinflusst. In realen Festkörpern tragen zusätzlich die Defekte zur Freien Enthalpie bei. Die Freie Enthalpie ist abhängig von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Festkörpers [Mai00]. Der Einfluss von höherdimensionalen Defekten auf die Freie Enthalpie ist weitaus komplexer [Mai00]. Die Eigenschaften von gesputterten Dünnschichten werden vor allem durch Punktdefekte und Flächendefekte beeinflusst. Aufgrund der heterogenen Keimbildung und des Schichtwachstums bilden sich diese Flächen hauptsächlich senkrecht zur Schichtoberfläche aus. Deshalb werden diese beiden Arten von Strukturdefekten eingehender diskutiert.

#### Punktdefekte

Die wichtigsten thermodynamisch bedingten Typen von Punktdefekten sind Leerstellen (Schottky-Defekt, engl. *vacancy*) und Besetzungen auf Zwischengitterplätzen (Frenkel-Defekt, engl. *interstitial*), siehe Abbildung 2.1a und 2.1b. Wird ein positiv geladenes Ion im Gitter entfernt, bildet sich eine Leerstelle. Dies führt zu ionischer Polarisierung. Es werden die positiv geladenen Ionen der Umgebung zur Leerstelle hingezogen, die negativen Ionen werden von der Leerstelle abgestoßen [Mai00]. Dies führt aus Energiegründen zu einer Relaxation des Gitters. Beim Frenkel-Defekt spielt die Ionengröße eine wichtige Rolle für die Wahrscheinlichkeit zum Verlassen von normalen Gitterplätzen und die Besetzung von Zwischengitterplätzen. Kleinere Ionen werden energetisch bevorzugt [Rie07]. Dies sind meist die Kationen, wie beim binären Metalloxyd  $\text{TiO}_2$  die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen. Die fehlgeordneten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen besetzen Oktaederlücken. Ein weiterer Punktdefekt entsteht durch Substitution von Kationen bzw. Anionen. Hier wird ein regulärer Gitterplatz von einem Fremdatom besetzt (engl. *antisite*), siehe Abbildung 2.1c. Dieser Defekt

wird durch Verunreinigungen generiert oder durch Dotierung gezielt erzeugt und bestimmt hauptsächlich die extrinsische Leitfähigkeit von TCOs.



**Abbildung 2.1:** Punktdefekte in Kristallgittern: a) Leerstelle (Schottky-Defekt), b) Besetzung von Zwischengitterplätzen (Frenkel-Defekt), c) Substitution durch ein artfremdes Kation (Antisite).

Für eine realistische Beschreibung der Festkörper kann keine Betrachtung von reinen Materialien mit exakter Stöchiometrie erfolgen, da stets geringe Abweichung von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzungen im Material sowie Verunreinigungen auftreten. Die Eigenschaften des Materials werden folglich auch von der Defektchemie beeinflusst. Diese wird bestimmt von der Defektbildungsenthalpie. Die Defektbildungsenthalpie wird bestimmt durch das chemische Potential  $\mu_K$  der Komponenten und das Fermi-Niveau  $E_F$ , welches dem elektrochemischen Potential  $\mu_K$  entspricht. Für eine Spezies  $K$  hängt das chemische Potential von der Temperatur  $T$ , dem Partialdruck  $p_K$  und von dem chemischen Potential unter Standardbedingungen  $\mu_K^0$  wie folgt ab [Kör10], [Mai00]:

$$\mu_K = \mu_K^0 + RT \ln(p_K). \quad (2.1)$$

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^{K,q}$  eines Punktdefektes  $K$  lässt sich aus seiner Ladung  $q$ , der Zahl der Defekte  $N_K$ , der chemischen Potentiale für den Defekt  $\mu_K$  und den Festkörper  $\mu_{FK}$ , und dem Energieunterschied des perfekten Festkörpers (Energie  $E_{perfekt}$ ) und des gestörten Festkörpers (Energie  $E_{gestrt}$ ), der Energie des Fermi-Niveaus  $E_F$  und des Defekt-Niveaus  $E_D$  bestimmen. Es gilt [Kör10], [Mai00]:

$$\Delta H_f^{K,q} = E_{gestrt} - E_{perfekt} + N_K(\mu_K - \mu_{FK}) + \frac{q}{e}(E_F - E_D). \quad (2.2)$$

Der Partialdruck spielt eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Defekten. Beispielsweise nimmt das chemische Potential von Sauerstoff mit steigender Temperatur stark ab. Dies bedeutet, dass höhere Temperaturen stärker reduzierend wirken als niedrige Temperaturen bei gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck [Kör10], [Mai00]. Dies hat deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der Eigenschaften von TCOs. Für TCOs sind je nach Material und Herstellungsmethode oft hohe Temperaturen bis 500°C vor, während oder nach der Schichtabscheidung relevant.

## Flächendefekte

Flächendefekte sind zweidimensionale Defekte an inneren Grenzflächen und äußeren Oberflächen. Innere Grenzflächen sind Korngrenzen, Übergänge zu anderen Phasen des Gefüges, der Übergangsbereich zwischen Substrat und Dünnschicht und Stapelfehler. Äußere Oberflächen sind Übergangsbereiche zwischen Dünnschicht und Oberfläche. Die Ausdehnung des Kristalls bzw. Kristallits wird an Korngrenzen unterbrochen, die Translationssymmetrie ändert sich. In Abhängigkeit vom Winkel zwischen zwei benachbarten Kristalliten unterscheidet man Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen [Mai00]. Korngrenzen bestimmen die elektrischen Eigenschaften polykristalliner TCOs. Deren Einfluss wird im Abschnitt 2.1.4 ausführlicher beschrieben.

## 2.1.2 Ladungsträgerkonzentration in TCOs

### Undotierte TCOs

Undotierte TCOs verhalten sich wie intrinsische Halbleiter. Elektrische Leitfähigkeit zeigt sich bei undotierten TCOs erst bei höheren Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen verhalten sich die TCOs wie Isolatoren. Alle Ladungsträger befinden sich im Valenzband. Es ist voll besetzt, das Leitungsband ist leer. Für den Stromtransport stehen keine Ladungsträger zur Verfügung. Bei thermischer Aktivierung, d.h. Zufuhr von Energie, werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben und hinterlassen im Valenzband ein „Loch“ bzw. Defektelektron. Das im Leitungsband befindliche Elektron ist frei beweglich und trägt zum Stromtransport bei. Der Stromtransport im TCO erfolgt durch Elektronen und Defektelektronen.

Der energetische Abstand zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband wird als Bandabstand (engl. *band gap*)  $E_G$  bezeichnet. Bei TCOs ist wegen der hohen Transmission im VIS ein Bandabstand größer als 3,3 eV gewünscht. Je größer der Bandabstand ist, umso geringer ist die Ladungsträgerkonzentration  $N_i$ , da mehr Energie notwendig ist, um die Elektronen in das Leitungsband zu heben. Diese Ladungsträgerkonzentration wird als intrinsische Ladungsträgerkonzentration bezeichnet und hängt von der Temperatur und der Auslösearbeit  $\Delta W$  ab, die aufgewendet werden muss, um die Valenzbindungen aufzubrechen [Pau74]. Die Auslösearbeit  $\Delta W$  ist materialabhängig und entspricht dem Bandabstand.

Die Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$  bestimmt wesentlich die Ladungsträgerkonzentration von TCOs. Das Fermi-Niveau ist das Energieniveau, welches im absoluten Nullpunkt noch mit Elektronen besetzt ist. Die Lage des Fermi-Niveaus entspricht bei intrinsischen TCOs dem intrinsischen Fermi-Niveau  $E_{Fi}$ . Es liegt ungefähr in der Mitte der verbotenen Zone.  $E_{Fi}$  ergibt sich aus der Lage des Leitungs- und des Valenzbandes  $E_C$  bzw.  $E_V$ , deren effektiven Zustandsdichten der Elektronen  $N_C$  und Löcher  $N_V$  und unter Berücksichtigung der Boltzmann-Konstante  $k_B$



und der Temperatur  $T$  zu [Pau74]:

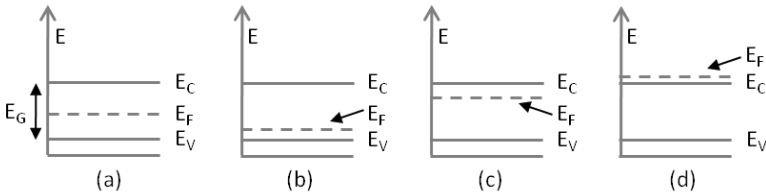
$$E_F = E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_V}{N_C}. \quad (2.3)$$

Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $N_i$  für TCOs wird damit:

$$N_i = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fi}}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_V}{k_B T}\right) = \sqrt{N_C \cdot N_V} \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right). \quad (2.4)$$

### Dotierte TCOs

Durch die Dotierung von TCOs, also den gezielten Einbau von Fremdatomen (auch bezeichnet als Störstellen) in das Stoffsystem, wird die Lage des Fermi-Niveaus beeinflusst. Das TCO verhält sich wie ein extrinsischer Halbleiter. In Abbildung 2.2 ist die Lage des Fermi-Niveaus für verschiedene Halbleiter-Arten dargestellt. Die Dotierung eines Stoffsystems mit chemischen Elementen höherer Wertigkeit führt zu n-Leitung. Elektronen sind hier die Majoritätsladungsträger, Löcher sind die Minoritätsladungsträger. Die Dotierung mit chemischen Elementen niedrigerer Wertigkeit führt zu p-Leitung. Hier sind die Elektronen die Minoritätsladungsträger und Löcher die Majoritätsladungsträger [Pau74].



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Lage des Fermi-Niveaus im Banddiagramm bei

a) intrinsischen Halbleitern, b) p-Halbleitern, c) n-Halbleitern, d) stark dotierten bzw. entarteten n-Halbleitern.

Je höher die Dotierkonzentration ist, umso mehr verschiebt sich auch für n-leitende TCOs das Fermi-Niveau in Richtung Leitungsband. Das bedeutet, die Dotierkonzentration bestimmt direkt die Zahl der Ladungsträger des TCOs. Bei sehr starker Dotierung eines Halbleiters kann die Lage des Fermi-Niveaus bis in das Leitungsband verschoben werden. Man spricht hier von entarteten Halbleitern. Sie weisen metallische Leitfähigkeit auf. Das Mott-Kriterium, das bedeutet der Übergang zum entarteten Halbleiter, ist bei der kritischen Ladungsträgerkonzentration  $N_{krit}$  erfüllt, bei der das Fermi-Niveau die Leitungsbandkante erreicht hat [Mad91].  $m_e$  beschreibt die effektive Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung,

$\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_m$  die statische Dielektrizitätskonstante und  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Es gilt:

$$\sqrt[3]{N_{krit}} \cdot a_0^* \approx 0,25 \quad (2.5)$$

mit dem Bohrschen Radius  $a_0^*$

$$a_0^* \approx \frac{4\pi\hbar\epsilon_0\epsilon_m}{e^2m_e}. \quad (2.6)$$

Die kritische Ladungsträgerkonzentration zur Erfüllung des Mott-Kriteriums ist abhängig von der effektiven Masse der Elektronen. Das bedeutet, dass bei geringer effektiver Elektronenmasse eine niedrige Anzahl und bei hoher eine große Anzahl von Ladungsträgern erforderlich ist, um das Mott-Kriterium zu erfüllen und metallische Leitfähigkeit zu ermöglichen. Die effektive Elektronenmasse beeinflusst die Dotierbarkeit von Halbleitern und damit auch von TCOs.

### 2.1.3 Ladungsträgertransport in TCOs

Die Bindungsenergie der Fremdatome soll sehr klein gegenüber  $k_B T$  sein. Das bedeutet, schon bei Raumtemperatur werden hohe Ladungsträgerkonzentrationen erreicht. Wenn  $e$  die Elementarladung,  $\mu$  die Beweglichkeit der Ladungsträger,  $N$  die Zahl der Elektronen,  $P$  die Zahl der Löcher bedeuten, so ergibt sich die Leitfähigkeit  $\sigma$  eines TCOs zu:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \cdot N \cdot \mu_N + e \cdot P \cdot \mu_P. \quad (2.7)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird durch deren Streuung im Gitter (Phononenstreuung) und an Defekten (Verunreinigungen, Besetzungen von Zwischen-gitterplätzen, Korngrenzen) eingeschränkt. Die effektive Elektronenmasse  $m_e$  ist abhängig vom

Bandabstand, welcher von der Überlappung der Orbitale abhängig ist. Die Zeit  $\tau$  ist die Relaxationszeit zwischen den Streuereignissen. Es gilt für die Beweglichkeit der Ladungsträger:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m_e}. \quad (2.8)$$

Bei TCOs findet die Streuung meist an ionisierten Verunreinigungen (durch die Dotierung) und an Korngrenzen statt. Die Erhöhung der Zahl von Sauerstoffleerstellen führt ebenso zur Erhöhung der ionisierten Verunreinigungen.

Die Erhöhung der Konzentration der Dotierung von Halbleitern mit Fremdatomen führt zwar zur Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration  $N$  [EM08b]. Ist die Ladungsträgerkonzentration jedoch zu hoch, reduziert sich die Beweglichkeit der Ladungsträger aufgrund der gegenseitigen Behinderung der Ladungsträger in der Bewegung durch Stöße untereinander. Dieser Zusammenhang gilt auch für TCOs [EM08a]. Bei höheren Temperaturen behindert die Verstärkung der Gitterschwingungen ebenfalls die Beweglichkeit der Ladungsträger.

### 2.1.4 Der Einfluss von Korngrenzen auf den Ladungsträgertransport in polykristallinen TCOs

Der Ladungsträgertransport in polykristallinen TCO-Schichten ist sehr komplex im Vergleich zu monokristallinen Materialien. Die elektrische Leitfähigkeit wird nicht nur durch die Lage des Fermi-Niveaus, die Zahl der freien Ladungsträger und deren Beweglichkeit bestimmt. Bei polykristallinen TCOs erfolgt die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Verunreinigungen, neutralen Verunreinigungen, Fehlstellen, Korngrenzen, an der Oberfläche und am Übergang vom Substrat zur TCO-Schicht. Sie beeinflusst damit die elektrischen Eigenschaften des TCOs und limitiert den Ladungsträgertransport [EM08a]. Es können gleichzeitig unterschiedliche Streumechanismen in der Schicht auftreten [KC06].

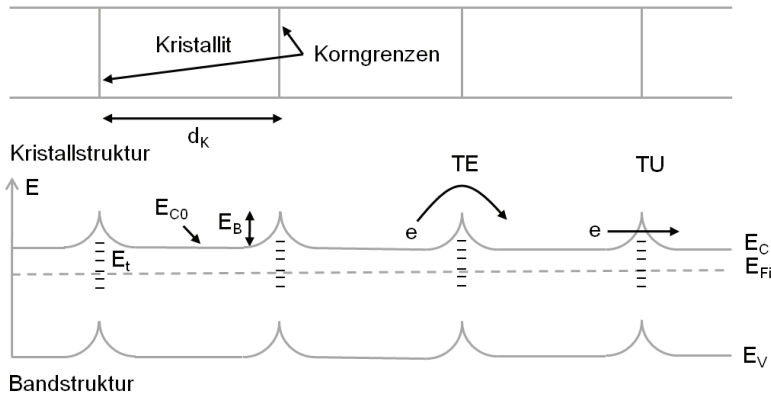
An den Korngrenzen von TCOs werden freie Ladungsträger eingefangen [Wei99], das bedeutet, dem Kristallit werden freie Ladungsträger entzogen. Dieser Vorgang wird *trapping* genannt. Es kommt zu einer Bandverbiegung und damit zum Auftreten von Potentialbarrieren, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen. Des Weiteren kommt es an Korngrenzen zur Rekombination von Ladungsträgern, was zur Reduzierung der Ladungsträgerdichte führt.

In Abbildung 2.3 sind schematisch ein einfaches Modell für eine idealisierte polykristalline TCO-Struktur und die ihr energetisch entsprechende Bandstruktur dargestellt [Set75]. Dieses Modell veranschaulicht den Einfluss der Korngrenzen auf die elektronische Bandstruktur. Gegenüber der Kristallitgröße  $d_k$  ist die Dicke der Korngrenze sehr klein. Sie weist eine Anzahl von Fallen (engl. *traps*) mit der Energie  $E_t$  auf. Die *traps* sind zunächst elektrisch neutral und werden elektrisch geladen, wenn Ladungsträger eingefangen werden. An den Korngrenzen ändert sich dadurch die Ladungsverteilung und damit die Lage der Leitungsbandkante von  $E_{C0}$  im inneren Bereich des Kristallits auf  $E_{C0}+E_B$  direkt an der Korngrenze. Die beweglichen Ladungsträger können im Bereich der Korngrenze gefangen werden. Es entsteht hier eine Verarmungszone [Set75].

Der Widerstand einer polykristallinen Schicht bestimmt sich durch den Anteil aus der Korngrenzenregion und dem Anteil aus dem inneren Bereich des Kristallits. Ist die elektrische Leitfähigkeit des Kristallits deutlich höher als die der Korngrenzenregion, dann kann als gute Näherung der Widerstand der Korngrenzenregion angenommen werden [Set75]. Es gibt zwei wichtige Beiträge zur Stromleitung durch den Korngrenzenbereich, die thermische Emission  $TE$  und das Tunneln  $TU$ . Die thermische Emission resultiert aus Ladungsträgern, deren Energie hoch genug ist, um die Potentialbarrieren an der Korngrenze zu überwinden. Der Tunnelstrom entsteht durch Ladungsträger, deren Energie geringer gegenüber der Potentialbarriere ist. Dadurch wird die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu_{eff}$  durch die thermische Emission über die Korngrenzenbarrieren mit einer Potenzialhöhe  $E_B$  bestimmt:

$$\mu_{eff} = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $\mu_0$  ist die Mobilität der Ladungsträger inner-



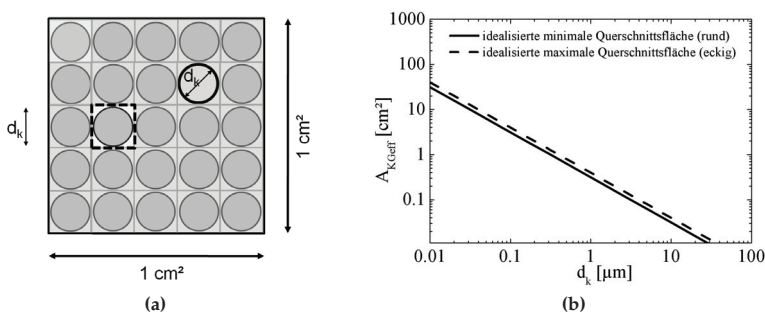
**Abbildung 2.3:** Kristall- und Bandstruktur (schematisch) für ein idealisiertes n-leitendes polykristallines TCO mit einer Kristallitbreite  $d_k$  und mit Potentialbarrieren der Höhe  $E_B$ ; dargestellt sind zwei Transportwege der Elektronen  $e$ :  $TE$  als thermische Emission über die Barriere und  $TU$  das Tunneln durch die Barriere; [EKR08], [Kam71].

halb des Kristallits. Sie ist gegeben durch:

$$\mu_0 = \frac{e \cdot d_k}{\sqrt{2\pi m \cdot k_B T}}. \quad (2.10)$$

Die Kristallitgröße bestimmt den wirksamen Flächeninhalt der Korngrenze  $A_{KG}$  als Gesamtheit der Flächen, der sich, bezogen auf eine Schichtfläche, für eine gegebene Schichtdicke ergibt. Sie bestimmt auch die Zahl der Potentialbarrieren pro Flächeneinheit der Schicht. Der Flächeninhalt der Korngrenze je Quadratzentimeter Schichtfläche wird als effektive Korngrenzenfläche  $A_{KGeff}$  bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt schematisch ein grob vereinfachtes Modell für die Abhängigkeit der Fläche der Korngrenzen von der Kristallitgröße. In diesem Modell wurden säulenförmige Kristallite mit kreisrunder und mit quadratischer Querschnittsfläche angenommen.  $d_k$  beschreibt den Kristallitdurchmesser bzw. die Kantenlänge des Kristallits,  $d$  beschreibt die Schichthöhe. Bei der Berechnung wurde von einem säulenartigen Wachstum der Kristallite ohne Störung bei der Bildung ausgegangen (Abbildung 2.4a). Dieses säulenartige Wachstum ist typisch für gesputterte Dünnschichten. Abbildung 2.4b zeigt den berechneten Flächeninhalt der Korngrenze für eine Schichtfläche von  $1 \text{ cm}^2$  in Abhängigkeit von der Kristallitgröße bei einer Schichtdicke von  $100 \text{ nm}$ . Mit Verringerung der Kristallitgröße erhöht sich der Flächeninhalt der Korngrenzen und damit auch die Zahl der Potentialbarrieren.

Für eine hohe elektrische Leitfähigkeit von polykristallinen TCOs sind daher möglichst große Kristallite mit einer kleinen Korngrenzenfläche notwendig. Das Wachstum von Kristalliten und die Bildung von Korngrenzen sind stark von den



**Abbildung 2.4:** Veranschaulichung der effektiven Korngrenzenfläche  $A_{KGeff}$  an einem vereinfachten Modell;

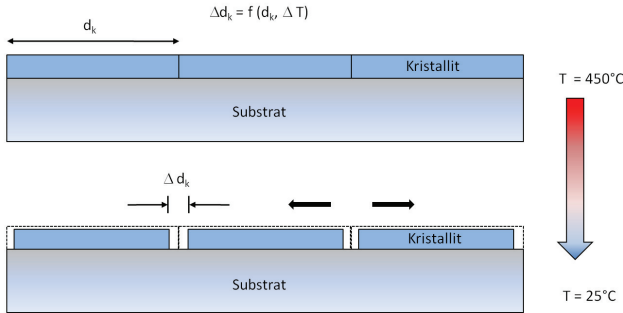
a) Modell mit idealisierten Kristalliten für minimale und maximale Kristallitgrößen; b) berechneter effektiver Flächeninhalt der Korngrenzen pro Schichtfläche für die idealisierte minimale und maximale Kristallitgröße bei einer Schichtdicke von 100 nm.

Bedingungen der heterogenen Keimbildung und des Wachstums der kristallinen Strukturen während der Schichtabscheidung und damit auch von der Temperatur während der Beschichtung abhängig. Durch eine thermische Nachbehandlung einer Schicht können die Kristallitgröße verändert und die Korngrenzenfläche reduziert werden.

### 2.1.5 Thermische Nachbehandlung nichtkristalliner Schichten

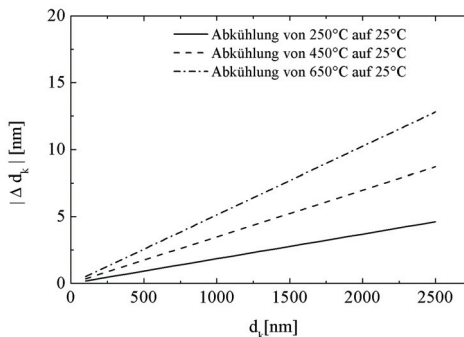
Die thermische Nachbehandlung nichtkristalliner Dünnschichten hat einige Nachteile gegenüber der Schichtabscheidung auf geheizten Substraten. Dies wird an dieser Stelle in sehr vereinfachter Form analysiert. Die realen Vorgänge während des Abkühlens von Schichten sind weitaus komplexer.

Durch eine Phasenumwandlung von nichtkristallinem  $\text{TiO}_2$  in eine spezielle tetragonale Phase, das Anatas, kommt es zur Zunahme der Dichte und damit zur Abnahme des Volumens der Schicht. Bei jeder Form der Abkühlung kommt es unabhängig vom Abkühl-Regime zur Änderung der geometrischen Abmessungen der Kristallite und damit zur Wärmeschrumpfung. Die prozentuale Wärmeschrumpfung ist unabhängig von der Kristallitgröße und nur abhängig von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Trotzdem beeinflusst die Kristallitgröße die Beschaffenheit der Schicht nach der Abkühlung und die Bildung von Rissen in der Schicht. Abbildung 2.5 zeigt modellhaft die Bildung von Zwischenräumen an den Korngrenzen der Kristallite nach Wärmeschrumpfung, hier dargestellt als isotrope Wärmeschrumpfung. Schichtspannungen und eventuell auftretende Deformation der Kristallite durch die Haftung am Substrat sind hier nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Bildung von Zwischenräumen an Kristalliten nach Wärmeschrumpfung.

Die Größe des Zwischenraumes bestimmt die Höhe an der Potentialbarriere der Korngrenze und damit den Ladungsträgertransport im TCO. In Abbildung 2.6 ist im Hinblick auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  exemplarisch für  $\text{TiO}_2$  der Anatas-Modifikation die Abnahme der lateralen Kristallitgröße für die Abkühlung von unterschiedlichen Temperaturen auf Raumtemperatur dargestellt. Wenn Kristallite der gleichen Größe nebeneinander abkühlen, würde sich im Idealfall ein Zwischenraum von  $\Delta d_k$  bilden. Je größer die Kristallitgröße ist, umso größer ist  $\Delta d_k$ . Die hier berechneten Werte für  $\Delta d_k$  sind eine Abschätzung für Maximalwerte der lateralen Wärmeschrumpfung der Kristallite. Durch die Schichthaftung und das Aspektverhältnis der Kristallite findet jedoch keine isotrope Wärmeschrumpfung statt.



**Abbildung 2.6:** Berechnete Änderung des Kristallitdurchmessers  $\Delta d_k$  für anatases  $\text{TiO}_2$  in Abhängigkeit vom Kristallitdurchmesser durch Wärmeschrumpfung von verschiedenen Temperaturen auf Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ );  $\alpha_t = 8,2 \times 10^{-6} / \text{K}$  (stark idealisiertes Modell).

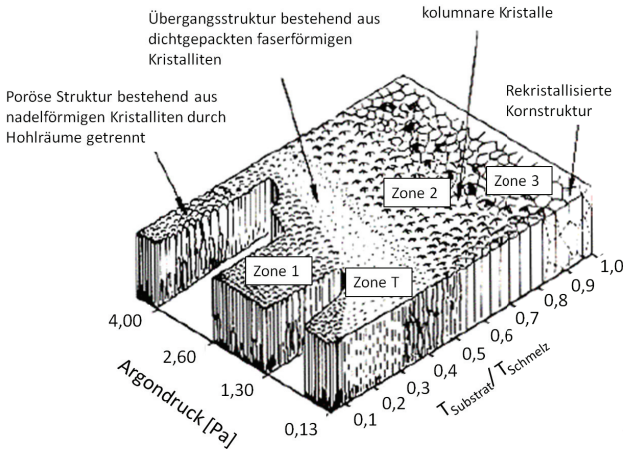
## 2.1.6 Morphologie gesputterter Dünnschichten

Die Morphologie dünner Schichten wird durch Art und Beschaffenheit des Substrates, auf das die Schicht aufwachsen soll, die Abscheidemethode sowie die Abscheidebedingungen bestimmt. Für gesputterte Schichten beschreibt das Zonenmodell nach Thornton [Tho77] im Grundsatz die Kristallbildung in Abhängigkeit vom Druck des Sputtergases Argon und dem Verhältnis der Substrattemperatur  $T_{\text{Substrat}}$  zur Schmelztemperatur  $T_{\text{Schmelz}}$  (Abbildung 2.7). Die Schmelztemperatur für  $\text{TiO}_2$  beträgt  $1855^\circ\text{C}$ . Es lassen sich vier Zonen unterscheiden:

- Zone I:  $(T_{\text{Substrat}}/T_{\text{Schmelz}}) < 0,3$  - Bildung von nadelförmigen Kristalliten mit runden Kuppen in poröser Struktur
- Zone T:  $0,3 < (T_{\text{Substrat}}/T_{\text{Schmelz}}) < 0,5$  - Bildung einer Übergangsstruktur, bestehend aus dichtgepackten faserförmigen Kristalliten
- Zone II:  $0,5 < (T_{\text{Substrat}}/T_{\text{Schmelz}}) < 0,8$  - Bildung von kolumnaren Kristalliten mit facettenförmiger Oberfläche
- Zone III:  $0,8 < (T_{\text{Substrat}}/T_{\text{Schmelz}}) < 1$  - Bildung einer glatten Oberfläche mit regellosen Korngrenzen auch im Innern.

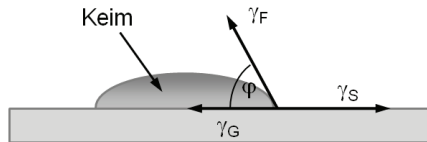
Das Aufwachsen von Schichten mittels PVD-Verfahren erfolgt im thermischen Ungleichgewicht. Die Oberfläche eines gereinigten Glases besteht aus einer homogenen Geloberfläche [RBH09], aus der kein epitaktisches Wachstum starten kann. Der Keimbildungsprozess ist heterogen. Beim Wachstum der Schichten sind die Phasen Keimbildung, Keimwachstum und Wachstum der Schicht unterscheidbar. Wenn Teilchen das Substrat erreichen, verlieren sie einen Großteil ihrer Energie. Je nach Beschichtungsrate bleibt den Teilchen zu wenig Zeit, einen energetisch günstigen Energiezustand im Kristall einzunehmen. Die Adatome werden von nachkommend auftreffenden Teilchen bedeckt. Es ist offensichtlich, dass die Teilchenenergie wesentlichen Einfluss auf das Schichtwachstum hat. In Abhängigkeit von der Energie der Substratome und der Schichtatome werden drei Modelle für das Aufwachsen von Schichten unterschieden [KP03]:

- Aufwachsen Lage für Lage: Die Schichten des Materials wachsen als Monolagen übereinander. Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schichtatom ist größer als die der einzelnen Schichtatome untereinander (Frank- van der Merwe-Mode).
- Inselwachstum: einzelne dreidimensionale Inseln bilden sich auf dem Substrat und wachsen weiter, bis die Schicht geschlossen ist. Die Wechselwirkung zwischen den Schichtatomen ist größer als zwischen Schichtatomen und Substratomen (Volmer-Weber-Mode).
- Schicht- und Inselwachstum: Es bilden sich erst eine oder zwei Monolagen auf dem Substrat, und das Wachstum wird weiter durch Inselwachstum fortgesetzt (Stranski-Krastanov-Mode).



**Abbildung 2.7:** Zonenmodell nach Thornton: Schichtmorphologie in Abhängigkeit vom Argondruck und dem Verhältnis der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur; [Tho77].

Die Art und Weise des Wachstums einer Schicht wird durch die Oberflächenenergie des Substrates  $\gamma_S$ , des Schichtmaterials  $\gamma_F$ , die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht  $\gamma_G$  und durch den Kontaktwinkel  $\varphi$  bestimmt (Abbildung 2.8). Für Inselwachstum ( $\varphi > 0$ ) muss gelten:  $\gamma_S < \gamma_G + \gamma_F$ , wogegen bei Wachstum Schicht für Schicht ( $\varphi = 0$ ) für die Oberflächenenergie des Substrates gelten muss:  $\gamma_S > \gamma_G + \gamma_F$ . Das kombinierte Schicht- und Inselwachstum entsteht, wenn die Grenzflächenenergie mit steigender Schichtdicke erhöht wird.



**Abbildung 2.8:** Keimbildung, die Größe des Kontaktwinkels  $\varphi$  eines Keims auf einem Substrat wird durch die Young'sche Gleichung beschrieben:  $\gamma_S = \gamma_G + \gamma_F \cdot \cos \varphi$ ;  $\gamma_S$  ist die Oberflächenenergie des Substrates,  $\gamma_F$  ist die Oberflächenenergie des Schichtmaterials,  $\gamma_G$  ist die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht.

Die Monolage auf der Oberfläche des Substrates bestimmt dann die Anpassung der Schicht an das Substrat. Die Art und Weise des Wachstums ist aber nicht nur von der Grenzflächenenergie, sondern auch von Übersättigungen abhängig.



---

Besitzt die wachsende Schicht relativ zum Substrat eine spezielle kristallographische Orientierung, dann wächst die Schicht epitaktisch auf. Das epitaktische Wachstum entsteht auf meist einkristallinen Substratmaterialien, wie beispielsweise auf Si oder  $\text{SrTiO}_3$ . Gläser sind dagegen nichtkristalline erstarrte Schmelzen [Vog92]. Die Oberflächenenergie von Glas und die der Grenzfläche sind hier vergleichsweise niedrig, verglichen mit der Oberflächenenergie des Schichtmaterials. Daher erfolgt das Aufwachsen einer Schicht auf Glas meist nach dem Volmer-Weber-Mode, wobei auch die Substrattemperatur auf das Schichtwachstum Einfluss nimmt [KP03].

## 2.2 Transparente leitfähige Oxide - TCOs

Für eine Vielzahl von Displayanwendungen, vor allem für Touch Panels, Liquid Crystal Displays (LCD) oder organische Leuchtdioden (OLED), werden TCOs als transparente Elektroden eingesetzt. Sie sind aber auch in der Photovoltaik ein wichtiges

Schichtmaterial zur Herstellung von transparenten Frontkontakten in Solarzellen [SRMC85]. In der transparenten Elektronik sind TCOs mit besonderen Eigenschaften notwendig. Sie werden in transparenten Dünnschichttransistoren als transparente Kontakte, Kanalschichten oder Gate-Schichten verwendet.

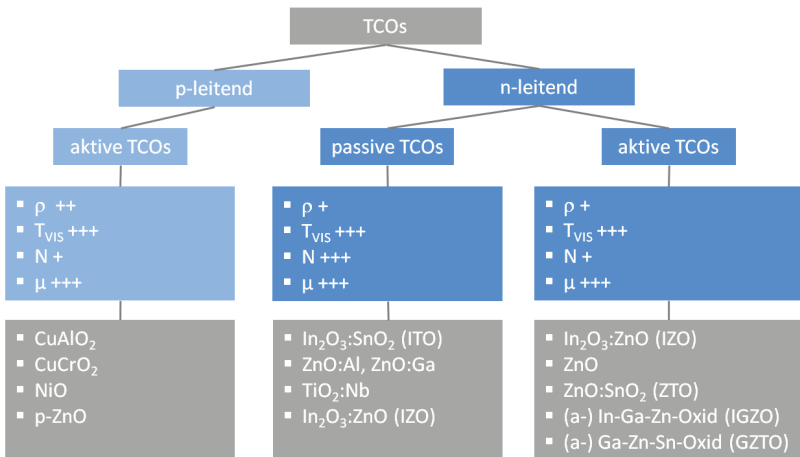
TCOs werden durch unterschiedliche Verfahren, vor allem durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, engl. *physical vapour deposition*), chemische Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapour deposition*), Laserstrahlverdampfung (PLD, engl. *pulsed laser deposition*), Sprühpyrolyse oder Sol-Gel-Verfahren auf großen Flächen abgeschieden. Das Magnetronspütern ist ein PVD-Verfahren und für die Abscheidung von optisch wirksamen Schichten und TCOs ein etabliertes Verfahren.

### 2.2.1 Einordnung von TCOs nach ihren Eigenschaften

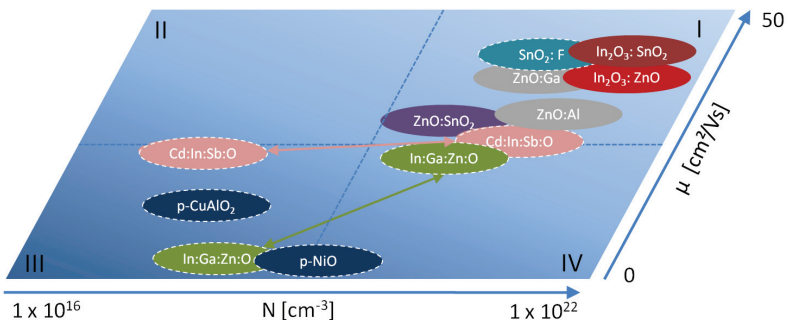
TCOs unterscheidet man je nach Leitungstyp in p-leitende und n-leitende TCOs. Sie lassen sich je nach Anwendung in passive und aktive TCOs einteilen. Beim Einsatz eines TCOs als transparente Elektrode bekommt dieses TCO eine rein passive Funktion als Widerstand, es hat keinerlei Steuerungsfunktion. Im Gegensatz dazu bekommen TCOs in Anwendungen der transparenten Elektronik, z.B. in einem transparenten Dünnschichttransistor eine aktive Steuerungsfunktion. Abbildung 2.9 zeigt eine Übersicht zur Einteilung von TCOs hinsichtlich des angestrebten spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho$ , der Transmission  $T_{VIS}$  im sichtbaren Spektralbereich, der Ladungsträgerkonzentration  $N$  und der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  mit Beispielmaterialien [FM10].

Eine weitere Einordnung von einigen TCOs hinsichtlich ihrer Ladungsträgerkonzentration  $N$  und Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  veranschaulicht Abbildung 2.10. TCOs, die als transparente Elektroden verwendet werden, ordnen sich aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit im Quadranten I ein. Materialien der transparenten Elektronik ordnen sich mit der angestrebten niedrigen Ladungsträgerkonzentration bei hoher Ladungsträgerbeweglichkeit im Quadranten III und IV ein.

Durch Änderung der Dotierkonzentrationen können die Ladungsträgerkonzentrationen beispielsweise für In-Ga-Zn-O oder Cd-In-Sb-O über einen weiten Bereich eingestellt werden [FM10]. Auf diese Weise kann das TCO gezielt an die Anforderungen der Anwendung angepasst werden.



**Abbildung 2.9:** Einteilung von TCOs nach ihrer Funktionalität (elektrische und optische Eigenschaften), Beispielmateriale und Gewichtigkeit der Eigenschaften; Anforderungen an die Werte: „+“ niedrig, „++“ mittel, „+++“ hoch.



**Abbildung 2.10:** Übersicht zur Einordnung von gesputterten TCOs hinsichtlich ihrer Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit; die gestrichelt umrandeten TCOs sind nicht mit Sputterverfahren hergestellt; mit „p“ gekennzeichnete TCOs sind p-Leiter; [FM10], [Glä99], [Fh11].

### p-leitende TCOs

Relativ wenig erforscht sind p-leitende TCOs. Sie gewinnen seit ein paar Jahren steigende Bedeutung. Wichtige p-leitende TCOs sind zur Zeit kupferbasierte Delafossite-Strukturen wie  $\text{CuAlO}_2$  [KYH<sup>+</sup>97] oder  $\text{CuCrO}_2$  [BC09]. Delafossite-Materialien haben die chemische Formel  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2$ , wobei  $\text{M}^{\text{I}}$  einwertige Kationen wie  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  etc. und  $\text{M}^{\text{III}}$  dreiwertige Kationen wie  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  etc. sind. Die Synthese dieser p-leitenden TCOs findet bei Temperaturen im Bereich von 600°C bis 900°C statt. Die optischen und elektrischen Eigenschaften hängen stark von der Kristallstruktur der Schichten ab. p-leitende TCO-Schichten können mit konventionellen Dünnschichttechnologien wie PVD, CVD, PLD, Sprühpolymerisation oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden [WKP08]. Die erforderlichen hohen Temperaturen während der Synthese oder der thermischen Nachbehandlung von amorphen p-leitenden TCOs begrenzen gegenwärtig die Möglichkeiten der Schichtabscheidung auf Glas oder Kunststoff. Weitere diskutierte p-leitende TCOs sind die Binäroxide  $\text{NiO}$  und p-leitendes  $\text{ZnO}$ . Durch geeignetes Doping von  $\text{ZnO}$  mit  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  oder  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  werden zwar Akzeptoren generiert, das Akzeptor-Niveau liegt jedoch sehr tief, sodass bei Raumtemperatur keine p-Leitung möglich wird. Außerdem wirken auf Zwischengitterplätzen eingebaute Dotieratome wie Donatoren. Elektronen und Löcher neutralisieren sich hier gegenseitig, man spricht von Selbstkompensation [KGH<sup>+</sup>06].

### n-leitende TCOs

Die bekanntesten n-leitenden TCOs sind Indiumoxid  $\text{In}_2\text{O}_3$ , Zinkoxid  $\text{ZnO}$  und Zinnoxid  $\text{SnO}_2$ . Eigenschaften wie Bandabstand  $E_G$ , Ladungsträgerkonzentration  $N$ , Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , effektive Elektronenmasse  $m_e$ , Angaben zur Kristallstruktur, und mechanische Eigenschaften Dichte  $\rho$  und thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_t$  sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Die effektive Elektronenmasse ist für  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  unabhängig von der Kristallorientierung. Für  $\text{SnO}_2$  verhält sich  $m_e$  leicht anisotrop. Durch Dotierung mit Materialien wie Al, F, Ga, In, Sb, Sn oder Zn kann die elektrische Leitfähigkeit der TCOs deutlich erhöht werden. Da die Dotanden wie Streuzentren im Ionengitter wirken, kommt es jedoch zu Gitterverzerrungen, wodurch die Transmission reduziert wird. Die Leitungsbänder dieser TCOs werden durch die s-Orbitale bestimmt, und s-Elektronen werden als freie Ladungsträger in diesen Systemen generiert [FM10].

## 2.2.2 TCOs auf der Basis von Indiumoxid

Die gegenwärtig am häufigsten hergestellten TCOs auf der Basis von Indiumoxid sind Indium-Zinn-Oxid (ITO), Indium-Zink-Oxid (IZO) und Indium-Gallium-Zink-Oxid (IGZO). ITO ist aufgrund seiner ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften bei hoher optischer Transparenz auf dem Gebiet für Anwendungen als transparente Elektroden das wichtigste indiumbasierte TCO-Material. IZO und

**Tabelle 2.2:** Eigenschaften von  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{SnO}_2$ , Angaben der Leitfähigkeit für polykristalline Schichten,  $m_0$  ist die Ruhemasse des Elektrons, [EKR08], [WKP08], [FM10]:

|  | $\text{In}_2\text{O}_3$ | $\text{ZnO}$                     | $\text{SnO}_2$                 |
|--|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Bandabstand $E_G$ [eV]   | 3,75                    | 3,35                             | 3,6                            |
| Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ [S/cm]                            | 10.000                  | 8.000                            | 5.000                          |
| Ladungsträgerkonzentration $N$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]                  | $> 10^{21}$             | $> 10^{21}$                      | $> 10^{20}$                    |
| Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]         | 35                      | 20                               | 15                             |
| Effektive Elektronenmasse $m_e$ [kg]                                 | $0,28 \cdot m_0$        | $0,35 \cdot m_0$                 | $(0,28 \dots 0,33) \cdot m_0$  |
| Dichte $\varrho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]                          | 7,12                    | 5,67                             | 6,99                           |
| Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_t$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ] | 6,7                     | $2,92_{\parallel}; 4,75_{\perp}$ | $3,7_{\parallel}; 4,0_{\perp}$ |
| Kristallgitter   | kubisch                 | hexagonal                        | tetragonal                     |
| Struktur   | Bixbyit                 | Wurtzit                          | Rutil                          |
| Raumgruppe   | Ia3                     | $P_6mc$                          | $P4_2/mmm$                     |
| Gitterkonstanten $a, c$ [nm]   | 1,012                   | $0,325; 0,5207$                  | $0,474; 0,319$                 |

IGZO werden aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten häufig für transparente Dünnschichttransistoren verwendet.

### Leitfähigkeitsmechanismus in Indium-Zinn-Oxid

Der Ladungsträgertransport bei reinem  $\text{In}_2\text{O}_3$  beruht auf der Bereitstellung von freien beweglichen Ladungsträgern durch Sauerstoffreduktion bzw. Erhöhung der Sauerstoffleerstellen im System. Die Substitution von  $\text{In}^{3+}$  durch  $\text{Sn}^{4+}$  als  $\text{Sn}_{\text{In}}$  erzeugt zusätzlich freie Ladungsträger.  $\text{Sn}^{4+}$  agiert als n-Typ-Dotand. Die Ladungsträgerkonzentration  $N_e$  ergibt sich aus der Zahl der substituierten Atome  $[\text{Sn}_{\text{In}}^*]$ :

$$N_e = [\text{Sn}_{\text{In}}^*]. \quad (2.11)$$

Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Durch den Einbau von Zinn in Indiumoxid kommt es zu nur geringen Verzerrungen im Raumgitter. Somit bleibt die gute Transmission im sichtbaren Spektralbereich erhalten.

Die elektrische Leitfähigkeit ist auch abhängig von der Morphologie der Schichten. Amorphe Schichten werden bei Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  polykristallin, deutlich transparenter und elektrisch leitfähiger.

### Einfluss von hohen Temperaturen auf die Eigenschaften von ITO

Bei Raumtemperatur abgeschiedene ITO-Schichten zeigen einen spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich  $(5 \dots 7) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $(3 \dots 4) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und einer Ladungsträgermobilität von  $(20 \dots 30) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . ITO liegt hier im amorphen Zustand mit vereinzelt auftretenden Kristalliten der Größe  $(30 \dots 40) \text{ nm}$  vor [MF99]. Bei Temperaturen während der Beschichtung von ca.  $150^\circ\text{C}$  kommt es zur Vergrößerung der Kristallite auf  $(50 \dots 60) \text{ nm}$ . Die Schichten sind noch teilamorph. Der spezifische elektrische Widerstand reduziert sich auf ca. 80% des Ausgangswertes, wobei die Ladungsträgerkonzentration nahezu gleich bleibt und die Ladungsträgermobilität ansteigt. Bei Temperaturen um  $215^\circ\text{C}$  wachsen größere Kristallite, amorphe Schichtanteile sind noch vorhanden. Der spezifische elektrische Widerstand reduziert sich auf ca. 70%. Die Ladungsträgerkonzentration und die Ladungsträgermobilität bleiben nahezu gleich. Bei einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  kommt es zur vollständigen Kristallisation. Die Ladungsträgerkonzentration hat sich auf das Zwei- bis Dreifache erhöht und liegt bei  $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Wegen der stärkeren Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen ist jedoch die Beweglichkeit der Ladungsträger reduziert. Der spezifische elektrische Widerstand reduziert sich weiter auf ca. 40% und liegt im Bereich  $(1,5 \dots 2) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  [MF99]. Die Schichten weisen im Vergleich zu solchen, die bei Raumtemperatur abgeschiedenen wurden, eine deutliche höhere Transmission im VIS auf.

### 2.2.3 TCOs auf der Basis von Zinkoxid

Zinkoxid besitzt bei Raumtemperatur eine intrinsische Leitfähigkeit, verursacht durch intrinsische Defekte wie Besetzungen von Zn auf Zwischengitterplätzen oder Sauerstoffleerstellen. Durch Dotierung lässt sich leicht n-Leitung erreichen. Typische Dotanden sind Al, Cr, Ga und In, die Zn substituieren und H, der auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird [EKR08]. Die Zugabe von geringen Anteilen von Oxiden der Elemente der III. Hauptgruppe wie  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$  oder  $Ga_2O_3$  kann die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ändern. Das wichtigste TCO auf der Basis von ZnO ist derzeit das Aluminium-dotierte Zinkoxid ZnO:Al.

#### Leitfähigkeitsmechanismus in Aluminium-Zink-Oxid

Bei der Dotierung von ZnO mit Al werden  $Al^{3+}$ -Ionen als  $Al_{Zn}$  auf Zinkgitterplätzen eingebaut. Die Bindungsenergie der Donatorelektronen liegt bei ca. 50 meV. Diese Elektronen werden bei Raumtemperatur leicht frei beweglich [EKR08]. Al ist ein n-Typ-Dotand. Es ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von:

$$N_e = [Al_{Zn}^*]. \quad (2.12)$$

Die positive Wirkung der Dotierung von ZnO mit Al ist jedoch begrenzt. Bei zu starker Verschiebung des Fermi-Niveaus reduziert sich die Bildungsenthalpie für Defekte, die als Akzeptor wirken. Sie kompensieren die als Donator wirkenden Defekte. Eine Erhöhung der Dotierkonzentration führt dann nicht mehr zu einer Erhöhung der Fermi-Energie. Wie viele kompensierende Defekte auftreten, hängt von deren Bildungsenthalpie ab und wird vom chemischen Potential des Sauerstoffs bestimmt [Mai00].

#### Einfluss von hohen Temperaturen auf die Eigenschaften von ZnO:Al

ZnO:Al ist bei hohen Temperaturen nur bedingt thermisch beständig. Bei Temperaturen über 350°C verringert sich die elektrische Leitfähigkeit. Der Grad der Zunahme des Widerstandes ist abhängig von der Schichtdicke, der Dauer einer thermischen Behandlung und der Atmosphäre, bei der diese Behandlung erfolgt [GH10]. Tabelle 2.3 zeigt das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes von unterschiedlich dicken ZnO:Al-Schichten als Funktion der Behandlungstemperatur und -atmosphäre. Bei Temperaturen bis zu 350°C reduziert sich der spezifische elektrische Widerstand im Vergleich zu thermisch unbehandelten ZnO:Al-Schichten. Die in [GH10] thermisch unbehandelten Schichten waren polykristallin. Die durchschnittliche Kristallitgröße nahm mit Erhöhung der Schichtdicke und Behandlungstemperatur zu.

**Tabelle 2.3:** Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  von unterschiedlich dicken ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit von der Temperaturentemperatur und der Behandlungsatmosphäre [GH10]:

|   | $\rho$ bei 25°C<br>[x 10 <sup>-3</sup> Ωcm] | $\rho$ bei 350°C<br>[x 10 <sup>-3</sup> Ωcm] | $\rho$ bei 450°C<br>[x 10 <sup>-3</sup> Ωcm] |
|---|---|--|--|
| <b>Behandlung in N<sub>2</sub>:</b>           |   |  |  |
| Schichtdicke 300 nm                           | 2,1   | 1,5  | 10   |
| Schichtdicke 1100 nm                          | 1,6   | 1  | 1  |
| <b>Schichtdicke 600 nm:</b>                   |   |  |  |
| Behandlung in Luft                            | 2   | 2,5  | 20   |
| Behandlung in N <sub>2</sub>                  | 2   | 2  | 8  |
| Behandlung in N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> | 2   | 2  | 4  |



## 2.3 Das undotierte Titanoxid $\text{TiO}_2$

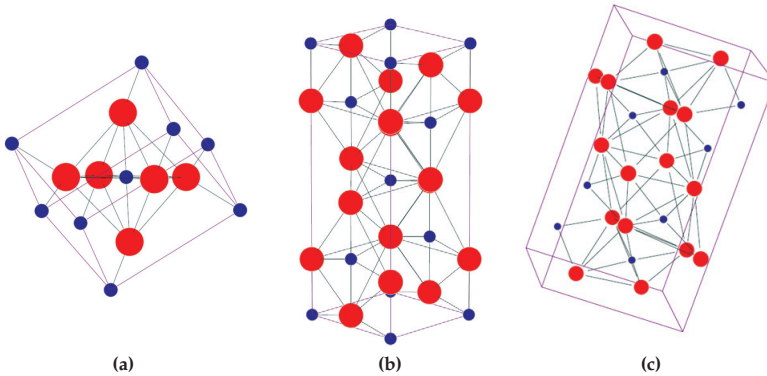
Titanoxid  $\text{TiO}_2$  ist eine gründlich untersuchte Verbindung, die vielfältig eingesetzt wird. Es wird als Weißpigment in Lacken, Farben und kosmetischen Produkten verwendet [Win03]. Im Bereich der dünnen Schichten wird amorphes Titanoxid aufgrund seines hohen Brechungsindex und niedrigen Extinktionskoeffizienten als optisch hochbrechende dielektrische Schicht vor allem in Entspiegelungsschichten oder Filterschichten eingesetzt [BK03]. In der Architekturglasbeschichtung wird Titanoxid in Wärmeschutzbeschichtungen verwendet [Glä99]. Titanoxid in der Modifikation Anatas kann durch Aktivierung mit ultravioletter Strahlung (UV-A) als Katalysator für die Zersetzung organischer Substanzen wirken (Photokatalyse). Durch die Bestrahlung einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche mit UV-A ändert sich auch deren Benetzungsverhalten mit Wasser (Hydrophilie). Schichten, die diese Eigenschaften aufweisen, werden für selbstreinigende und Anti-Beschlag-Schichten eingesetzt [Mod06], [Glö06]. In der Photovoltaik wird Titanoxid als Elektrode in Farbstoff-Solarzellen, den Grätzel-Zellen, verwendet [GO91]. Hier wird mit Farbstoff benetztes  $\text{TiO}_2$  auf eine mit einem TCO beschichtete Glasscheibe aufgetragen. Eine umfangreiche Übersicht zu den Oberflächeneigenschaften von Titanoxid gibt [Die03]. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Titanoxidschichten sind Sol-Gel-Verfahren, PVD und CVD. Mit den PVD-Verfahren hergestellte Titanoxidschichten wurden beispielsweise eingehend von Modes [Mod06] und Glöß [Glö06] untersucht.

### 2.3.1 Kristallstruktur von $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  kann amorph und in drei polymorphen kristallinen Modifikationen auftreten: als Rutil, Anatas und Brookit. Die Elementarzellen für die kristallinen Phasen sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Die drei Phasen des  $\text{TiO}_2$  bauen sich aus oktaedrischen  $[\text{TiO}_6]$ -Einheiten auf. Jedes Titanatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben.

Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Phase ist das Rutil. Anatas und Brookit sind bei Raumtemperatur metastabile Phasen [Rie07]. Die Umwandlung des Brookits in Rutil erfolgt zwar schon bei Raumtemperatur, allerdings ist die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering. Sie steigt jedoch bei Temperaturen über  $700^\circ\text{C}$  steil an, sodass bei Temperaturen oberhalb dieser Temperatur Brookit und Anatas irreversibel in Rutil umgewandelt werden. Die Vorgänge bei der Phasenumwandlung sind sehr komplex und von verschiedenen Faktoren abhängig [BK03], [Mer11]:

- Die Kristallisationstemperatur von amorphen Schichten ist bei Schichten höherer Dichte niedriger.
- Die Kristallisationstemperatur erhöht sich mit abnehmender Schichtdicke. Bei Schichten unter 12 nm findet keine Kristallisation bis zu Temperaturen von  $600^\circ\text{C}$  statt.



**Abbildung 2.11:** Modell der Elementarzellen der verschiedenen Strukturen von TiO<sub>2</sub>;

a) Rutil, b) Anatas (111)- Ebene, c) Brookit; die blauen Kugeln symbolisieren Titan-Kationen, die roten Sauerstoff-Anionen, erstellt mit [Bun11].

- Verunreinigungen oder eine Dotierung erhöhen die Kristallisationstemperatur deutlich.
- Amorphe Schichten mit hoher Dichte kristallisieren sehr schnell in einem schmalen Temperaturbereich.
- Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Anatas ist höher als die von Rutil.

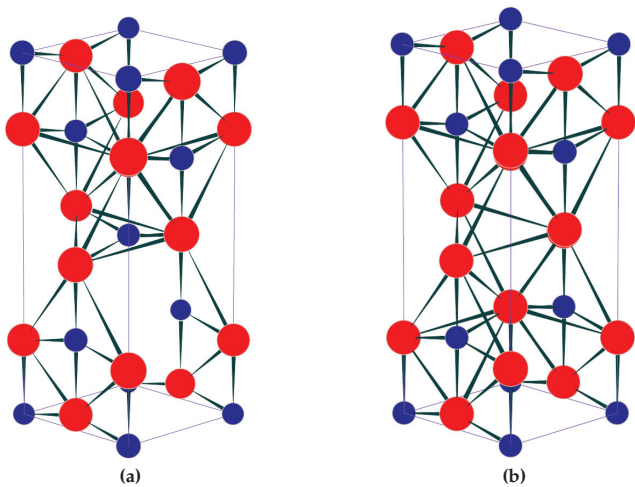
In Tabelle 2.4 sind einige Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen zusammengestellt. Die Eigenschaften der Phasen hängen stark von den Herstellungsbedingungen ab. Des Weiteren ist kristallines TiO<sub>2</sub> ein Metalloxid mit anisotropen optischen und elektrischen Eigenschaften. Die Stärke der Ausprägung der Anisotropie ist abhängig von der kristallinen Struktur. So zeigt Rutil im Vergleich zu Anatas stärkere Anisotropie. Die Eigenschaften von TiO<sub>2</sub> hängen empfindlich von den Herstellungsbedingungen ab. Im Abschnitt 2.5.3 wird gesondert auf gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten und insbesondere auf die Phasenumwandlung von Antas zu Rutil in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsverfahren für TiO<sub>2</sub>-Schichten eingegangen.

Tabelle 2.4: Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Phasen Rutil, Anatas und Brookit; [Win03], [Mod06]:

|   | Rutil                                | Anatas                               | Brookit                    |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Bandabstand [eV]  | 3,0                                  | 3,2                                  |                            |
| Kristallgitter  | tetragonal                           | tetragonal                           | orthorhombisch             |
| Raumgruppe  | P4 <sub>2</sub> /mmm (136)           | Pcab (61)                            | I4 <sub>1</sub> /amd (141) |
| Gitterkonstanten  |                                      |                                      |                            |
| a [nm]  | 0,459                                | 0,379                                | 0,918                      |
| b [nm]  | 0,459                                | 0,379                                | 0,545                      |
| c [nm]  | 0,296                                | 0,951                                | 0,525                      |
| Dichte $\varrho$ [g/cm <sup>3</sup> ]                               | 4,21                                 | 4,06                                 | 4,13                       |
| Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_t$ [10 <sup>-6</sup> /K] | 9,2 <sub>  </sub> ; 7,1 <sub>⊥</sub> | 8,2 <sub>  </sub> ; 4,7 <sub>⊥</sub> |                            |
| Brechungsindex n @ 550 nm   | 2,7                                  | 2,5                                  |                            |
| Schmelzpunkt [°C]   | 1830                                 | bei 915 zu Rutil                     | bei 750 zu Rutil           |

2.3.2 Punktdefekte in TiO<sub>2</sub> - Schichten

Es sind verschiedene Punktdefekte in reinem TiO<sub>2</sub> nachgewiesen. Ionische Defekte sind *Ti*-Leerstellen im Kristallgitter ( $V_{Ti}$ , siehe Abbildung 2.12b) und *O*-Leerstellen ( $V_O$ , siehe Abbildung 2.12a), sowie *Ti* auf Zwischengitterplätzen ( $Ti_i$ ) und *O* auf Zwischengitterplätzen ( $O_i$ ). In Tabelle 2.5 sind die wichtigsten Punktdefekte von TiO<sub>2</sub> in Kröger-Vink-Notation zusammengestellt [Krö64], [NPSK<sup>+</sup>06]. Diese Punktdefekte sind durch niedrige Bildungsenergien gekennzeichnet, sie sind somit die häufigsten Strukturdefekte in TiO<sub>2</sub>. Außerdem gibt es elektronische Defekte wie quasifreie Elektronen oder Löcher. Seite 149 erläutert die Darstellung von Defekten in Kröger-Vink-Notation.

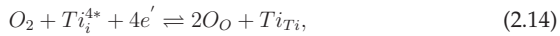
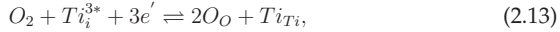
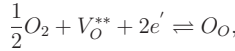


**Abbildung 2.12:** Punktdefekte in TiO<sub>2</sub>;  
a)  $V_O^*$ : Sauerstoff-Leerstelle; b)  $V_{Ti}^{4'}$ : Titan-Leerstelle; die blauen Kugeln symbolisieren Titan-Kationen, die roten Sauerstoff-Anionen; erstellt mit [Bun11].

**Tabelle 2.5:** Die wichtigsten Punktdefekte in TiO<sub>2</sub>:

| Typ                      | Kröger-Vink-Notation   | effektive Ladung |
|--------------------------|------------------------|------------------|
| O - Leerstelle           | $V_O^*, V_O^{**}$      | +1, +2           |
| Ti - Zwischengitterplatz | $Ti_i^{3*}, Ti_i^{4*}$ | +3, +4           |
| Ti - Leerstelle          | $V_{Ti}^{4'}$          | -4               |
| O - Zwischengitterplatz  | $O_i^*$                | 0                |

In Kröger-Vink-Notation lässt sich die Bildung dieser Defekte durch folgende Defektgleichgewichte beschreiben [SNBN08]:



Der dominierende Typ von Punktdefekten in  $TiO_2$  ist die zweifach ionisierte Sauerstoffleerstelle  $V_O^{**}$  [Mai00]. Eine Erhöhung dieser Defektkonzentration führt zu  $TiO_{2-x}$ -Schichten ( $x \leq 2$ ) mit Sauerstoffdefizit und der Zunahme von freien beweglichen Ladungsträgern. Das erhöht bei Raumtemperatur die messbare elektrische Leitfähigkeit von  $TiO_2$ . Dadurch wird jedoch die Transmission deutlich reduziert, was sich bei  $TiO_{2-x}$  in einer Blaufärbung der Schichten auswirkt. Es ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante  $k_{Gl}$ :

$$k_{Gl} = \frac{[O_O]}{[O_2]^{1/2}[V_O^{**}][e']^2}. \quad (2.17)$$

Durch Berücksichtigung der Neutralitätsbedingung  $2[V_O^{**}] = [e']$  und Einsetzen des Sauerstoffpartialdruckes  $p_{O_2}$  ergibt sich die Zahl der Ladungsträger  $N$ , die gleich der Anzahl der Elektronen  $e'$  ist:

$$N = [e'] = k_{Gl} \cdot p_{O_2}^{-1/6}. \quad (2.18)$$

Außerdem können Gegenbesetzungen von Gitterpositionen durch die im Materialsystem beteiligten Ionen von Ti und O auftreten [Mai00]. Dies sind  $Ti_O$  im Falle der Besetzung von einem Ti-Ion auf einem mit O-Ion besetzten Gitterplatz bzw.  $O_{Ti}$  im Falle der Besetzung von einem O-Ion auf einem Ti-Ionen-Gitterplatz. Die Gegenbesetzungen im Kristallgitter sind charakterisiert durch sehr hohe Bildungsenergien. Sie treten daher als Strukturdefekt mit sehr viel geringerer Wahrscheinlichkeit auf [NPSK<sup>+</sup>06].

### 2.3.3 Dotierung von $TiO_2$

Durch Dotierung von  $TiO_2$  können die physikalischen Eigenschaften des  $TiO_2$  modifiziert werden. Bei der Dotierung werden z.B. einzelne Kationen durch Kationen anderer chemischer Elemente ersetzt. Durch den effektiven Ladungsüberschuss bei der Substitution mit einem Kation höherer Wertigkeit oder der Ladungsminde- rung bei der Substitution mit einem Kation geringerer Wertigkeit, kommt es zur Polarisierung, was zu einer Verzerrung des Gitters und Verschiebung der lokalen Energiezustände an dem Gitterplatz führt.

$\text{TiO}_2$  wird aus ganz unterschiedlichen Gründen mit anderen chemischen Elementen dotiert. So ist bekannt, dass beispielsweise durch Zugabe von Cr, Mn, Fe und Ni die elektronischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  und dadurch auch die photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  geändert werden können. Die Absorptionsbande von  $\text{TiO}_2$  kann in Richtung sichtbaren Spektralbereich geschoben werden, und auf diese Weise ist die photokatalytische Aktivierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche im sichtbaren Spektralbereich möglich [Fie06].

### Dotierung von $\text{TiO}_2$ mit chemischen Elementen der 5. Hauptgruppe

Die 5. Hauptgruppe des Periodensystems umfasst die chemischen Elemente Vanadium V (Ordnungszahl 23), Niob Nb (Ordnungszahl 41), Tantal Ta (Ordnungszahl 73) und Dubnium Db (Ordnungszahl 105). Db ist ein ausschliesslich künstlich hergestelltes radioaktives Element. Es wird an dieser Stelle nicht näher betrachtet. Der prozentuale Massenanteil dieser Elemente, sowie von Titan und Indium in der Erdhülle wird nachstehend angegeben [Hol95]:

- Vanadium:  $1 \times 10^{-2}\%$
- Niob:  $5 \times 10^{-3}\%$
- Tantal:  $5 \times 10^{-3}\%$
- Titan:  $5 \times 10^{-1}\%$
- Indium:  $5 \times 10^{-5}\%$

In Vanadium-dotiertem  $\text{TiO}_2$  wurden ferromagnetische Eigenschaften bei Raumtemperatur entdeckt. Dieses Material ist sehr interessant für schwache magnetische Halbleiter, die z.B. in sogenannten „spintronic devices“ Anwendung finden [WD05]. Die Dotierung mit Vanadium als  $\text{V}_{\text{Ti}}$  erzeugt ein tief liegendes 3d-Donator-Niveau bei  $E_D = E_C - 1,36 \text{ eV}$ . Dies führt bei Raumtemperatur zu nur geringen Elektronendichten [GLZ08]. Aus diesem Grund ist mit Vanadium dotiertes  $\text{TiO}_2$  bei Raumtemperatur nicht elektrisch leitfähig. Die Elektronenkonfiguration deutet auf ein teilweise besetztes, spin-polarisiertes Energie-Niveau hin, wodurch die ferromagnetischen Eigenschaften verursacht werden.

Die Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Ta}_{\text{Ti}}$  führt zu Schichten mit hoher Transmission im sichtbaren Spektralbereich und guter elektrischer Leitfähigkeit [GLZ08]. Das durch die Dotierung entstehende 5d-Donator-Niveau ist sehr flach (engl. *shallow donor*) und liegt bei  $E_D = E_C - 0,01 \text{ eV}$ . Deshalb wird eine leichte Abgabe von Elektronen in das  $\text{TiO}_2$ -Leitungsband ermöglicht. Mit Ta-dotiertem  $\text{TiO}_2$  können z.B. Varistoren hergestellt werden. Sie zeigen nichtlineare elektrische Eigenschaften. Die Zugabe von kleinen Mengen  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  zu  $\text{TiO}_2$  führt zu einer Verbesserung der nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik [NMR05]. Tantal ist ein teures Material, deshalb rückte in den letzten Jahren Niob als geeigneter Dotand von  $\text{TiO}_2$  in den Vordergrund. Die Eigenschaften von Niob-dotiertem  $\text{TiO}_2$  werden im folgenden Abschnitt gezeigt.

## 2.4 Das Niob-dotierte Titanoxid $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

Auf der Suche nach alternativen kostengünstigen indiumfreien TCO-Materialien rückte in den letzten fünf Jahren das Niob-dotierte Titanoxid  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in den Fokus des Interesses. Im Gegensatz zu den weit angewendeten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZnO}$ - und  $\text{SnO}_2$ -basierten TCOs, deren Leitungselektronen durch das s-Orbital erzeugt werden, werden bei  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  Leitungselektronen durch das d-Orbital erzeugt [HYN<sup>+</sup>09]. Das bedeutet, dass der Raum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen radialsymmetrisch zum Atomkern ist. Im Gegensatz dazu kann man sich bei d-Elektronen den Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen als „gekreuzte Hanteln“ vorstellen, die zwischen oder auf den Achsen eines Koordinatensystems liegen, was sich auf die Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften auswirkt [Kit06].

### 2.4.1 Kristallstruktur und elektrische Leitfähigkeit von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

Bei Niob-dotiertem Titanoxid  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  werden Ti-Gitterplätze teilweise durch Nb ersetzt. Niob hat im Vergleich zu Titan eine niedrigere Bindungsenergie. Es kann leichter Ladungsträger in Form von Elektronen bereitstellen. Die höhere Wertigkeit des Niobs gegenüber Titan und seine Ionisierungseffizienz bestimmen hierbei die Zahl der Ladungsträger. Die partielle Substitution von  $\text{Ti}^{4+}$  durch  $\text{Nb}^{5+}$  in Titanoxid führt zu Schichten mit deutlich höherer elektrischer Leitfähigkeit. Das Leitungsband von  $\text{TiO}_2$  wird von dem d-Orbital gebildet, d.h. freie Ladungsträger werden durch d-Elektronen bereitgestellt [HYN<sup>+</sup>09]. Aufgrund der hohen Ionisierungseffizienz des Niob von über 90% gibt fast jedes Nb-Atom ein Elektron in das Leitungsband ab [HKY<sup>+</sup>08]. Der Anteil der substituierten Nb-Atome beeinflusst durch Gitterverzerrungen die optischen Eigenschaften. Es kommt zu erhöhter Streuung. Die Transmission nimmt mit steigender Zahl der substituierten Nb-Atome ab.

Der anisotrope Charakter von kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen zeigt sich auch in Niob-dotierten  $\text{TiO}_2$  [HYN<sup>+</sup>09]. Die Anisotropie wird durch die Ti-3d-Orbitale verursacht. Die Stärke der Anisotropie hängt von der Kristallstruktur ab. So unterscheidet sich die effektive Elektronenmasse für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  je nach kristalliner Phase und Kristallrichtung erheblich [ZKY<sup>+</sup>07], [HYN<sup>+</sup>09]. Dies wirkt sich auf die kritische Ladungsträgerkonzentration aus, bei der das Mott-Kriterium (siehe Abschnitt 2.1.2) und die metallische Leitfähigkeit in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  erreicht wird. Für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  der Phasen Rutil und Anatas wurden die kritischen Ladungsträgerkonzentrationen  $N_{\text{krit}}$  in Abhängigkeit von der effektiven Elektronenmasse  $m_e$  für die Kristallorientierung parallel zur a-Achse und zur c-Achse berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Aus den Werten wird deutlich, dass die Leitfähigkeit von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  durch die Modifikation Anatas bestimmt wird. Undotiertes Titanoxid kristallisiert je nach Prozessparametern bei der Abscheidung der Schichten bei Temperaturen oberhalb von 300°C in einem Gemisch von Rutil und Anatas oder in reinem Anatas. Die Phasen sind bis zu einer Temperatur von ca. 700°C stabil

[Mod06]. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine irreversible Phasenumwandlung in reines Rutil.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in der Modifikation Anatas zeigt gute elektrische Leitfähigkeit, Rutil ist elektrisch nichtleitend. Daher sind die Prozessbedingungen für den Sputterprozess und für die thermische Behandlung so auszuwählen, dass sich möglichst ein hoher Anteil von Anatas bildet.

**Tabelle 2.6:** Berechnete Werte für die kritische Ladungsträgerkonzentration  $N_{krit}$  zur Erfüllung des Mott-Kriteriums für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  aus der effektive Elektronenmasse  $m_e$  [ZKY<sup>+</sup>07], [HYN<sup>+</sup>09], der Ruhemasse des Elektrons  $m_0$  und dem Bohrschen Radius  $a_0^*$ :

| Rutil         |               |                 |   |
|---------------|---------------|-----------------|---|
| Orientierung  | $m_e/m_0$     | $a_0^*$ [nm]    | $N_{krit}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]                     |
| keine Angabe  | (8 ... 20)    | (0,02 ... 0,05) | ( $1,05 \times 10^{23}$ ... $1,65 \times 10^{24}$ ) |
| Anatas        |               |                 |   |
| Orientierung  | $m_e/m_0$     | $a_0^*$ [nm]    | $N_{krit}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]                     |
| a-Achse (100) | (0,2 ... 0,6) | (2,12 ... 0,71) | ( $1,65 \times 10^{18}$ ... $4,45 \times 10^{19}$ ) |
| c-Achse (001) | (0,5 ... 3,3) | (0,85 ... 0,13) | ( $2,57 \times 10^{19}$ ... $7,40 \times 10^{21}$ ) |

2.4.2 Punktdefekte in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

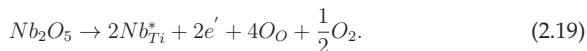
Zu den von undotiertem Titanoxid her bekannten Defekten kommt bei  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  der gewünschte Typ von Defekten bei der Besetzung eines Ti-Gitterplatzes mit einem Nb-Ion  $\text{Nb}_{Ti}$  und bei der Besetzung eines Nb-Ions auf einem Zwischengitterplatz  $\text{Nb}_i$  hinzu. Die häufigsten Typen von Punktdefekten in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

**Tabelle 2.7:** Die wichtigsten in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  auftretenden Punktdefekte:

| Typ                        | Kröger-Vink-Notation   | effektive Ladung |
|----------------------------|------------------------|------------------|
| O - Leerstelle             | $V_O^*, V_O^{**}$      | +1, +2           |
| Ti - Zwischengitterplatz   | $Ti_i^{3*}, Ti_i^{4*}$ | +3, +4           |
| Ti - Leerstelle            | $V_{Ti}^{4'}$          | -4               |
| O - Zwischengitterplatz    | $O_i^*$                | 0                |
| Ti - Substitution durch Nb | $Nb_{Ti}^*$            | +1               |
| Nb - Zwischengitterplatz   | $Nb_i^{5*}$            | +5               |



Der Einfluss von Nb auf die Defektstruktur von  $\text{TiO}_2$  ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$ . Bei geringem  $p_{\text{O}_2}$  während der Schichtabscheidung erfolgt der Einbau von Niob in das  $\text{TiO}_2$ -Gitter durch die Reaktion [SNBN08]:



Die Fehlordnung der Defekte wird durch die elektronische Ladungskompensation von Nb bestimmt. Aus der Anzahl der substituierten Atome  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^*]$  ergibt sich die Ladungsträgerkonzentration  $N_e$ :

$$N_e = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^*]. \quad (2.20)$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird unter reduzierenden Bedingungen von der Konzentration des Niob bestimmt und ist so unabhängig von  $p_{\text{O}_2}$ . Bei hohen  $p_{\text{O}_2}$  ist die Reaktionsgleichung nach [SNBN08]:



und die Fehlordnung wird durch die ionische Ladungskompensation bestimmt:

$$4 [V_{\text{Ti}}^{4'}] = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^*]. \quad (2.22)$$

Es ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration  $N_e$ , wobei  $K_i$  das Produkt aus Konzentration der Elektronen und Löcher ist.  $K$  ist eine Gleichgewichtskonstante, die die Abhängigkeit von  $V_{\text{Ti}}^{4'}$  von  $p_{\text{O}_2}$  und der Konzentration der Löcher beschreibt [SNBN08]:

$$N_e = K_i \left( \frac{[\text{Nb}_{\text{Ti}}^*]}{4K} \right) p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}}. \quad (2.23)$$

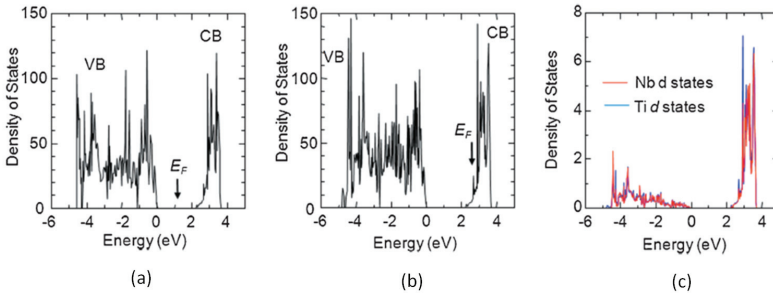
Die hier angegebenen Gleichgewichtsreaktionen gelten bei einer Temperatur von 1123 K. Unter realen Abscheidebedingungen werden diese Defektgleichgewichte nicht erreicht [SNBN08]. Sie sollen an dieser Stelle auf Tendenzen bei der Bildung von Defekten hinweisen. Deswegen spielen die Herstellungsbedingungen der Schichten für deren Eigenschaften eine große Rolle.

Die halbleitenden Eigenschaften werden aber bei niedrigen Temperaturen durch die Prozessbedingungen bei der Herstellung des  $\text{TiO}_2$ :Nb, der Behandlung bei höheren Temperaturen und dem darauffolgenden Abkühlen bestimmt.

### 2.4.3 Elektronische Bandstruktur von $\text{TiO}_2$ :Nb

Hitosugi et al. haben Berechnungen der Zustandsdichte DOS (engl. *density of states*) als Funktion der Elektronenenergie vorgenommen [HKY<sup>+</sup>08]. Angenommen wurde eine Superzelle, die achtmal größer ist als die Elementarzelle von  $\text{TiO}_2$ . Die Dotierung von Niob wurde durch Substitution jedes sechzehnten Ti-Atoms mit Nb beschrieben. Die geometrische Optimierung der Zelle erfolgte mittels „*density-function theory*“ (DFT) und die Berechnung der Zustandsdichte mittels allgemeiner Gradienten-Approximation (GGA, engl. *generalized gradient approximation*).

In Abbildung 2.13 sind die berechneten Zustandsdichten für stöchiometrisches  $\text{TiO}_2$  und  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in den Modifikationen Anatas dargestellt [HKY<sup>+</sup>08]. Abbildung 2.13a zeigt die Zustandsdichteverteilung mit einem berechneten Bandabstand von 2,24 eV, welcher geringer ist als der experimentell ermittelte Bandabstand von 3,2 eV. Dieser zu gering berechnete Bandabstand ist aus einer Limitierung der GGA-Berechnungen bekannt und begrenzt deren Anwendung. Trotzdem können mit der GGA brauchbare Aussagen über die elektronische Bandstruktur getroffen werden. Das Fermi-Niveau befindet sich in der Mitte des Bandabstandes in Übereinstimmung mit reflektierenden und elektrisch isolierenden Eigenschaften des reinen Anatas.



**Abbildung 2.13:** Berechnete Zustandsdichten;  
a) stöchiometrisches undotiertes  $\text{TiO}_2$  (Anatas); b) stöchiometrisches  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  (Anatas); c) Ti- und Nb-d-Orbitale von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  (Anatas); [HKY<sup>+</sup>08].

Für die Berechnung in Abbildung 2.13b wurde in der Superzelle das mittlere Ti-Atom durch Nb ersetzt. Dies entspricht einer Dotierkonzentration des Nb von 6,25 at.-%. Die Berechnungen zeigen, dass sich das Fermi-Niveau bei diesen Konzentrationen im Leitungsband befindet und damit das Leitungsverhalten von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  dem eines Metalls entspricht. In Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Eigenschaften für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , werden metallische Eigenschaften, nämlich ein positiver Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes und eine Temperaturunabhängigkeit der Ladungsträgerdichte [FHY<sup>+</sup>05], nachgewiesen. Weitere Niveaus innerhalb des Bandabstandes sind nicht ersichtlich. Abbildung 2.13c zeigt vergleichend die Zustandsdichten der Ti-d- und Nb-d-Zustände. Das 4d-Orbital des Nb zeigt sich deutlich im Leitungsband. Das bedeutet, dass Nb stark mit Ti und O hybridisiert ist. Die DOS-Verteilungen von Ti und Nb liegen in ihrem Kurvenverlauf übereinander. Das Ergebnis dieser starken Nb-Ti-Hybridisierung ist, dass nahezu jedes Nb-Atom ein Elektron in das Leitungsband abgibt. Die Ionisierungseffizienz ist hoch, und die Ladungsträgerkonzentration liegt bei  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [ZKY<sup>+</sup>07]. Der untere Bereich des Leitungsbandes ist charakterisiert durch die Ti-3d<sub>xy</sub>- und Nb-4d<sub>xy</sub>-Orbitale. Das Fermi-Niveau liegt bei 0,49 eV, bezogen auf die untere Bandkante des Leitungsbandes. Abbildung 2.13

zeigt, dass eine Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit Nb nicht zu einer Verformung des Leitungsbandes führt.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  kann so mit dem starren Bändermodell gut beschrieben werden. Die elektrische Leitfähigkeit des Materials beruht auf der Delokalisierung von Ti-3d-Zuständen und der Generation von Elektronen durch die Nb-Dotierung. Das Nb füllt die Ti-3d<sub>xy</sub>-artigen Zustände im Leitungsband auf [HKY<sup>+</sup>08].

#### 2.4.4 Mit PVD-Verfahren hergestellte $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten

Im Jahre 2005 veröffentlichten Furubayashi et al. erstmals Ergebnisse einer Arbeit zu  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  als TCO-Material [FHY<sup>+</sup>05]. Die Schichten der Zusammensetzung  $\text{TiO}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ -Schichten mit x im Bereich von (0 ... 0,2) lagen in Anatas-Modifikation vor und waren n-leitend. Für eine Konzentration Niob von  $x \approx 0,06$  lag der spezifische elektrische Widerstand bei  $2,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , welcher durchaus vergleichbar ist mit dem von ITO. Die Ladungsträgerkonzentration dieser Schicht betrug  $1,7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und die Transmission der ca. 40 nm dicken Dünnschicht mehr als 90% im sichtbaren Spektralbereich. Die Schichten wurden mit PLD auf kristallinem  $\text{SrTiO}_3$  bei einer Substrattemperatur von 550°C abgeschieden. Das PLD-Verfahren ist nicht zur Beschichtung auf großen Flächen geeignet. Außerdem werden nur geringe Beschichtungsraten erzielt.

Deswegen müssen Sputterverfahren in Betracht gezogen werden. Auch die für die grundlegenden Untersuchungen verwendeten in der Regel kristallinen Substrate haben Einfluss auf die Ausbildung der Schicht und unterscheiden sich von den in der Praxis verwendeten Substraten. Die Morphologie des Substrates bestimmt die Richtung des Kristallwachstums. Das  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat hat Gitterkonstanten ähnlich wie kristallines  $\text{TiO}_2$  [Die03]. Die thermische Ausdehnung der Materialien ist ähnlich. Durch diese Substratauswahl bilden sich keine Risse aus, auch wenn das beschichtete Substrat bei Temperaturen um 350°C nachbehandelt wird, um Anatas zu bilden und damit den spezifischen elektrischen Widerstand zu senken.

In einzelnen Untersuchungen wurden verschiedene Sputterverfahren untersucht. In Tabelle 2.8 sind Ergebnisse von Untersuchungen unterschiedlicher Sputterverfahren zusammengestellt. Die Auswahl erfolgte unter Berücksichtigung der Eignung des Sputterverfahrens für die Großflächenbeschichtung, des verwendeten Ausgangsmaterials (Target) und der Glassubstrate. Es wurden Kieselglas und Corning 1737 verwendet, ein in der Display-Industrie häufig verwendetes alkali-freies Borosilikatglas. Es wurden die alternativen Sputterverfahren RF- [GHD<sup>+</sup>07], DC- [SAKS08] und reaktives DC-Sputtern [YHH<sup>+</sup>08] betrachtet. Für die Abscheidung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  auf großen Flächen sind das DC-Sputtern und das reaktive DC-Sputtern relevant, da mit diesen Verfahren hinreichend gute Beschichtungs-raten erreicht werden können. Prozessbedingt ist die Beschichtungsrate beim RF-Sputtern deutlich geringer.

Die angegebenen Beispiele beschreiben die Abscheidung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten von verhältnismäßig kleinen Targets mit Durchmessern von ca. 50 mm. Es sind

zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Veröffentlichungen über die Abscheidung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  durch Sputtern von großen Targets bekannt, wie sie in der Großflächenbeschichtung verwendet werden (größer als 100 mm Durchmesser oder Länge). Die Beschichtungsrate von 2 nm/min bei der hoch angegebenen flächenspezifischen Leistungsdichte von 9,1 W/cm<sup>2</sup> beim reaktiven DC-Sputtern vom Legierungstarget ist im Vergleich zu reaktiv gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten sehr gering [Glö06]. Alle mit den unterschiedlichen Sputterverfahren erzeugten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten zeigen hohe Ladungsträgerkonzentrationen größer als  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , welche durch die Dotierkonzentration bestimmt wird. Bei den RF-gesputterten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten ist die Dotierkonzentration mit 15% Niob am höchsten, daraus resultiert die hohe Ladungsträgerkonzentration von  $2,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Die erzeugten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten unterscheiden sich jedoch deutlich in der Beweglichkeit der Ladungsträger. Bei den drei angegebenen Verfahren wurde eine hohe Substrattemperatur von mehr als 375°C entweder während der Schichtabscheidung oder für die thermische Nachbehandlung verwendet.

In einigen Untersuchungen erfolgte die Abscheidung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auch mit Sol-Gel-Verfahren [ZZL<sup>+</sup>10], [WML10]. Obwohl die Schichten in [WML10] in ihrer chemischen Zusammensetzung vergleichbar mit denen von durch PLD abgeschiedenen Schichten waren, wird ein spezifischer elektrischer Widerstand von nur 1,8  $\Omega\text{cm}$  angegeben. Dieser Widerstandswert liegt drei Größenordnungen über den Werten von gesputterten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten [YHH<sup>+</sup>08].

**Tabelle 2.8:** Eigenschaften von  $\text{TiO}_2/\text{Nb}$ -Schichten, die mit unterschiedlichen Sputterverfahren hergestellt wurden:

| Verfahren   | RF-Sputtern  | DC-Sputtern   | DC-Sputtern reaktiv                             |
|---|--|---|---|
| Referenz  | [GHD <sup>+</sup> 07]  | [SAKS08]  | [YHH <sup>+</sup> 08]                           |
| Jahr  | Gillispie et al.<br>2007   | Sato et al.<br>2008   | Yamada et al.<br>2008                           |
| Ausgangsmaterial (Target)                                       | $\text{Ti}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_2$<br>$\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_3$ | reduziertes $\text{TiO}_{2-x}$<br>$\text{TiO}_{1,986}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -<br>Pellets | $\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$<br>Legierung |
| Targetgröße [mm]  | Ø 50,8   | k.A.  | Ø 50  |
| Flächenspezifischer Leistungseintrag [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ] | 1,5  | k.A.  | 9,1   |
| Beschichtungsrate [ $\text{nm}/\text{min}$ ]                    | k.A.   | 10  | 2   |
| Substrat  | Corning 1737   | Kieselglas  | Corning 1737                                    |
| Substrattemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]                       | 375  | 400   | 600   |
| spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]      | $3,3 \times 10^{-3}$   | $1,3 \times 10^{-3}$  | $9,5 \times 10^{-4}$                            |
| Schichtdicke [nm]   | 200  | 400   | 150   |
| Transmission in VIS [%]   | > 85   | (60 ... 70)   | 75  |
| Ladungsträgerkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]                 | $2,1 \times 10^{21}$   | $1,3 \times 10^{21}$  | $1,7 \times 10^{21}$                            |
| Ladungsträgerbeweglichkeit [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]          | 7,6  | (3,8 ... 4,6)   | 3,9   |

## 2.5 Abscheidung von Schichten mittels Magnetron-Sputtern

Sputtern ist ein etabliertes PVD-Verfahren zur Beschichtung großer Flächen wie insbesondere Architekturglas, Displays oder Dünnschichtsolarzellen mit Dünnschichten bis zu einer Schichtdicke von  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

Beim Magnetronsputtern wird ein Plasma zwischen einer Katode, dem sogenannten Target, welches in einem speziell geformten geschlossenen Magnetfeld angeordnet ist, und der Anode erzeugt. Hierfür wird in einer Vakuumkammer, dem Rezipienten, ein Gas, vorzugsweise das inerte Gas Argon, eingelassen. Zwischen der Katode und der Anode, die im einfachsten Fall die Kammerwand des Rezipienten ist, wird eine Gleichspannung angelegt. Durch Elektronenstoßprozesse im Plasma werden Ionen und Elektronen erzeugt. Positiv geladene Argon-Ionen werden in Richtung der Targetoberfläche beschleunigt und treffen dort mit hoher kinetischer Energie auf. Aus dem Target werden auf diese Weise durch Impulsübertragung Teilchen ausgelöst, die auf dem Substrat kondensieren und die Dünnschicht bilden. Die gesputterten Teilchen können einzelne Atome, Moleküle oder Molekül-Cluster sein. Beim Auftreffen der Argon-Ionen auf die Targetoberfläche werden ebenfalls Sekundärelektronen ausgelöst. Dies führt im Plasma zur weiteren Stoßionisation, sodass die selbständige Entladung aufrecht erhalten werden kann. Durch die Wirkung des Magnetfeldes werden die Elektronen targetnah zu Bewegungen auf zyklischen Bahnen gezwungen. Dadurch erhöhen sich deren Verweildauer und die Wahrscheinlichkeit weiterer Stoßionisationsereignisse. Es sind Prozessdrücke unterhalb von  $1\text{ Pa}$  möglich. Die gesputterten Teilchen treten mit einer Energie in der Größenordnung  $10\text{ eV}$  aus. Die Anzahl der aus dem Target ausgeschlagenen Atome pro auf das Target auftreffendes Ion ist die Sputterausbeute. Für eine optimale Impulsübertragung im Prozess sollen die Massen der Atome des Sputtergases und des Targetmaterials in etwa gleich sein.

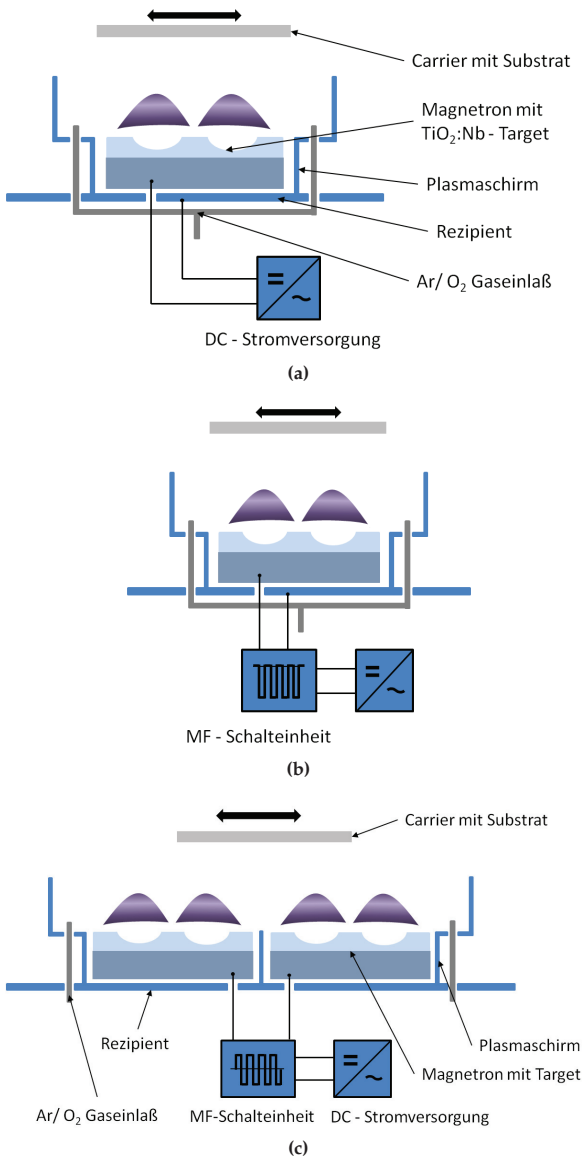
Da bei den besagten Prozessdrücken die mittlere freie Weglänge der Neutralteilchen einige Millimeter bis einige zehn Millimeter beträgt, stoßen sie auf dem Weg vom Target zum Substrat nur wenige Male, was zu einem relativ geringen Energieverlust führt. Die Neutralteilchen treffen dadurch mit hoher Energie auf die Substratoberfläche auf. Durch Veränderung des Prozessdruckes werden die mittlere freie Weglänge und die Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen verändert. Bei niedrigen Prozessdrücken erhöht sich die Energie. Das Substrat erwärmt sich und beeinflusst die Keimbildung und das Schichtwachstum der Schichten.

In der Praxis der Schichtabscheidung durch Sputtern haben sich zahlreiche Sputterverfahren herausgebildet. Katodenmaterialien, die elektrisch leitfähig sind, werden durch Einprägen eines Gleichstroms in das Plasma zerstäubt (DC-Sputtern, Abbildung 2.14a). Ist das Targetmaterial elektrisch nichtleitend, dann muss die Energie durch eine Hochfrequenz-Entladung gespeist werden. Meist wird eine Frequenz von  $13,56\text{ MHz}$  genutzt (RF-Sputtern). Bei großen Leistungen steigt der Aufwand für die RF-Erzeugung und Anpassung stark an. Das führte zur Entwick-

lung des Mittelfrequenz-Sputtern oder Puls-Magnetron-Sputtern (PMS) typisch bei einer Frequenz von 50 kHz (Abbildung 2.14b) [SGR<sup>+</sup>93]. Damit wurde die Entwicklung einer ganzen Klasse von Geräten zur Energieeinspeisung von Plasmen in diesem Frequenzbereich erforderlich. Für die Abscheidung von nichtleitenden Schichten mit hoher Abscheiderate mussten Probleme überwunden werden, die mit der Aufladung solcher Materialien im Plasma verbunden sind. Um das Umschlagen des Plasmas in Bogenentladungen zu vermeiden, das sogenannte *arcing*, wurden auch Doppelanordnungen von Magnetrons verwendet (Abbildung 2.14c) und geeignete Schaltungen zur Strombegrenzung entwickelt (*Arc-handling*). Tabelle 2.9 gibt einen Überblick über die Verfahren und Anordnungen zum Sputtern.

**Tabelle 2.9:** Unterschiedliche Sputter-Modi für den Betrieb von Einzel- und Doppel-Magnetrons:

| Einzel-Magnetron-Sputtern                      |          | Referenz              |
|--|----------|-----------------------|
| Gleichstrom-Sputtern                           | DC       | [Glä99]               |
| Puls-Magnetron-Sputtern                        | PMS      | [SGR <sup>+</sup> 93] |
| Hochfrequenz-Sputtern                          | RF       | [Dav67]               |
| Gleichstrom-Sputtern/ RF-Sputtern (überlagert) | RF/DC    | [HKH <sup>+</sup> 09] |
| Doppel-Magnetron-Sputtern                      |          |                       |
| Duales Puls-Magnetron-Sputtern                 | Dual PMS | [KKW <sup>+</sup> 98] |
| Puls-Paket-Sputtern                            | PP       | [Win02]               |

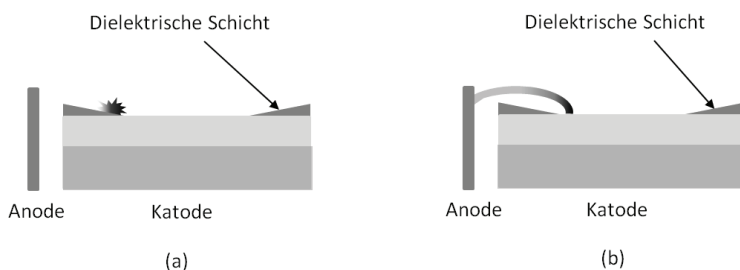


**Abbildung 2.14:** Anordnungen und Verfahren zum Magnetronspalten;  
a) Einzel-Magnetron-Sputtern (DC); b) Einzel-Magnetron-Sputtern (PMS); c)  
Doppel-Magnetron-Sputtern (MF).



### 2.5.1 Gleichstrom-Magnetron-Sputtern

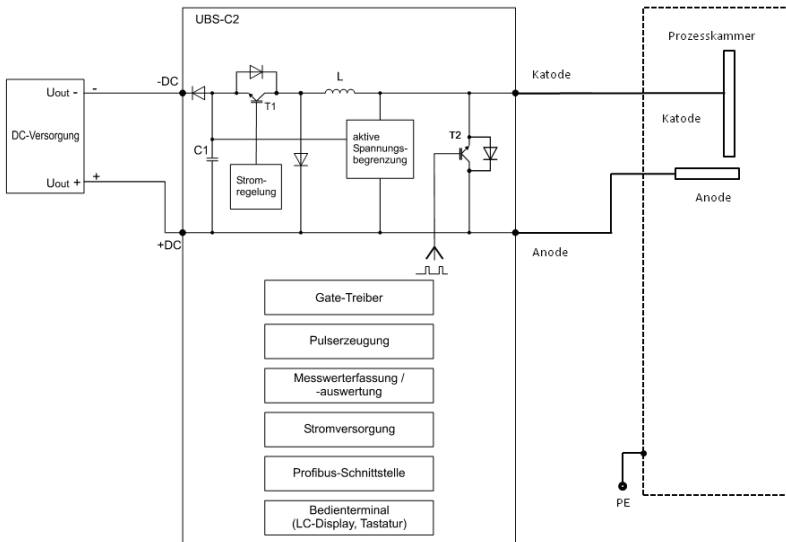
Für die Schichtabscheidung mit DC-Sputtern ist eine Mindestleitfähigkeit des Targets erforderlich. Daraus ergeben sich Anforderungen an die Gestaltung des Targetmaterials. Ist die Leitfähigkeit des Materials nicht gegeben, so wird durch Dotierung oder durch Abweichung von der Stöchiometrie dieses Erfordernis erfüllt. Auch Rezipient und Anode bedecken sich mit Schichten des zu sputternden Materials. Überschreitet der spezifische elektrische Widerstand eine bestimmte Grenze kann die Entladung nicht aufrecht erhalten werden. Es sind besondere Maßnahmen erforderlich. Durch spezielle geometrische Maßnahmen wie Abschirmung der Anode wird dem entgegengewirkt. Unzureichende Leitfähigkeit des abgeschiedenen Materials führt auch zu Potentialunterschieden im Plasmaraum, wodurch die Magnetronentladung spontan in eine Bogenentladung umschlagen kann. Außerdem kommt es während des Entladungsvorganges zu Aufladungen in den Rückstäubzonen des Targets. Rückstäubzonen sind die Bereiche des Targets, von denen kein Materialabtrag stattfindet. Die auf den Rückstäubzonen aufwachsenden Schichten wirken wie ein Dielektrikum in einem Kondensator. Bei Erreichen einer bestimmten elektrischen Feldstärke, der Durchbruchfeldstärke, können Bogenentladungen (engl. *arcs*) unterschiedlicher Art auftreten (Abbildung 2.15) [Sch00]. Entladungen infolge von Spannungsdurchbrüchen zwischen unterschiedlich geladenen Bereichen des Targets können selbst verlöschen (Mikroarcs, Abbildung 2.15a). Stromstarke Arcs, die sich zwischen Katode und Anode entladen, müssen durch kurzzeitige Abschaltung der Stromeinspeisung gelöscht werden (Abbildung 2.15b). Für einen Betrieb unter technischen Bedingungen werden deshalb auch für das DC-Sputtern Strombegrenzungsschaltungen zur Arc-Vermeidung eingesetzt (*Arc-handling*).



**Abbildung 2.15:** Lichtbogenentladungen beim Magnetronsputtern; a) Spannungsdurchbruch zwischen unterschiedlichen Bereichen des Targets (Mikroarc); b) Lichtbogen zwischen Teilen der Katode und Anode.

## 2.5.2 Puls-Magnetron-Sputtern

Die sicherste Methode zur Erreichung einer langzeitstabilen Magnetronentladung wird mit PMS erreicht. Zur Erzeugung der gepulsten Entladung beim PMS wird zwischen der DC-Stromversorgung und dem Magnetron ein Hochleistungshalbleiterschalter vorzugsweise der Hochleistungsschalter UBS-C2 eingefügt, [Fhl09], [WRG<sup>+</sup>96]. Das Schaltbild für einen Kanal der UBS-C2 ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Der Transistor  $T1$  dient der Stromregulierung, der maximal in das Plasma fließende Strom kann hier begrenzt werden. Die Pulserzeugung erfolgt über die Spule  $L$  und dem Transistor  $T2$ . Ist  $T2$  eingeschaltet, kommt es zur Aufmagnetisierung der Spule. Wird  $T2$  ausgeschaltet, wird der in  $L$  eingepreßte Strom in den Prozess zur Katode geleitet und in die Last eingepreßt. Durch die Selbstinduktion von  $L$  wird eine charakteristische Spannungsspitze erzeugt (siehe Abbildung 2.17a). Dies führt zum Zündvorgang des Plasmas. Das Ein- und Ausschalten von  $T2$  wird durch die Pulserzeugung elektronisch gesteuert. Die Zeit, während der der Schalter  $T2$  geöffnet ist, entspricht der Puls-on-Zeit  $t_{on}$ . Die Zeit, während der der Schalter geschlossen ist, entspricht der Puls-off-Zeit  $t_{off}$ .



**Abbildung 2.16:** Schaltbild der UBS-C2 hier dargestellt für einen Kanal.

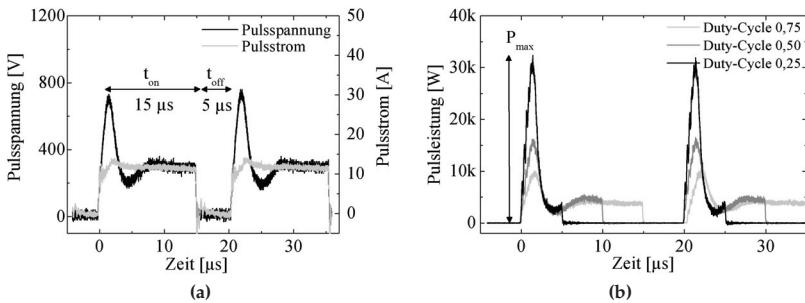
Während der gewählten Puls-off-Zeit wird die Energiezufuhr ins Plasma unterbrochen. Die Ladungsträgerdichte und damit die Aufladung im Plasma reduziert sich. Das Verhältnis der Puls-on-Zeit  $t_{on}$  zur Periodendauer eines Pulses

$t_p$  wird als Duty-Cycle bezeichnet:

$$\text{Duty} - \text{Cycle} = \frac{t_{on}}{t_p} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}. \quad (2.24)$$

Die Pulsfrequenz  $f_p$  ist der Kehrwert der Periodendauer.

In Abbildung 2.17 ist das gepulste Sputtern am Beispiel von ITO illustriert. Abbildung 2.17a zeigt den zeitlichen Verlauf einer ITO-Magnetronentladung bei einer eingestellten Leistung an der Gleichstromversorgung von 3 kW. Bei einem typischen Duty-Cycle von 0,75 beträgt die Puls-on-Zeit 15  $\mu\text{s}$  und die Puls-off-Zeit 5  $\mu\text{s}$ . Die Pulsfrequenz beträgt hier 50 kHz. Durch Änderung des Duty-Cycles wird die Energie der Teilchen geändert. Abbildung 2.17b zeigt den Anstieg der maximalen Pulsleistung bei konstanter Leistungseinspeisung durch Verkürzung der Puls-on-Zeit. Bei einem Duty-Cycle von 0,75 beträgt die maximale Pulsleistung bei einer durch die Gleichstromversorgung eingespeisten Leistung von 3 kW ca. 10 kW. Im Gegensatz dazu wird die maximale Pulsleistung bei einem Duty-Cycle von 0,25 auf ca. 32 kW erhöht. Durch Verkürzung des Duty-Cycles steigt die Stromdichte im Puls bei konstant gehaltener Leistungseinspeisung. Die erhöhte Stromdichte führt demnach zu höheren Leistungsdichten während des Pulses. Dadurch nimmt die kinetische Energie der im Plasma befindlichen Teilchen während der  $t_{on}$ -Zeit zu. Das Ionenbombardement auf die Substratoberfläche steigt, die Teilchen kondensieren mit höherer Energie auf der Substratoberfläche. Im Beispiel führt dies zu Schichten mit geringer Rauheit, die Schichten werden dichter. Das intensive Teilchenbombardement führt vermehrt zu Defekten in der kondensierenden Schicht. Wegen der Notwendigkeit des Abbaus der Oberflächenladungen auf dem Target darf die  $t_{off}$ -Zeit jedoch nicht zu kurz eingestellt werden.



**Abbildung 2.17:** Puls-Magnetron-Sputtern am Beispiel einer ITO-Magnetronentladung;  
Leistung  $P = 3 \text{ kW}$ , Pulsfrequenz  $f_p = 50 \text{ kHz}$  und Duty-Cycle = (0,25 ... 0,75);  
zeitlicher Verlauf von a) Strom und Spannung bei einem Duty-Cycle von 0,75; b) Pulsleistung für verschiedene Duty-Cycle [JJ09].

PMS wird häufig auch mit zwei Magnetrons betrieben, dem Doppel-Magnetron-System (Abbildung 2.14c). Hier wird in einem definierten zeitlichen Intervall jedes Magnetron abwechselnd als Katode und Anode geschaltet. In der katodischen Polung jedes Targets werden isolierende Schichten effektiv entfernt. Auf diese Weise kann ein stabiler Betrieb über einen langen Zeitraum gewährleistet werden. In einfachster Weise erfolgt die Energieeinspeisung mittels sinusförmiger Spannung. Beim Puls-Paket-Sputtern (PP) als weitere Variante des PMS werden mehrere Einzelpulse einer Polung in einem Pulspaket an die Katode geschaltet, bevor die Umschaltung auf das andere Target erfolgt [Win02].

### 2.5.3 Sputtern von $\text{TiO}_2$

Das Abscheiden von  $\text{TiO}_2$  durch Sputtern erfolgt üblicherweise mit einem Doppel-Magnetron-System mit metallischen Target, dem reaktiven Sputtern. Die Einstellung des Reaktivgrades erfolgt durch Regelung der Sauerstoff-Zugabe [Glö06]. Mit diesem Verfahren werden hinreichend gute Beschichtungsrate erreicht. Das Sputtern ist auch von oxidischen  $\text{TiO}_2$ -Targets möglich. Allerdings ist hier die Belastbarkeit und damit die Beschichtungsrate aufgrund der geringen Leistungseinspeisung der Targets klein gegenüber dem reaktiven Sputtern von metallischen Targets.

Sind Magnetron und Substrat statisch zueinander angeordnet, spricht man von der statischen Beschichtungsrate (SDR, engl. *stationary deposition rate*), gemessen in Nanometer pro Sekunde. Wird das Substrat relativ zum Magnetron bewegt, wie das für die Großflächenbeschichtung üblich ist, spricht man von dynamischer Beschichtungsrate (DDR, engl. *dynamic deposition rate*), üblicherweise gemessen in Nanometer  $\times$  Meter pro Minute. Die Bestimmung der DDR erfolgt aus der Geschwindigkeit des Substrates  $v$  und der abgeschiedenen Schichtdicke  $d$ . Es gilt:

$$DDR = v \cdot d \quad (2.25)$$

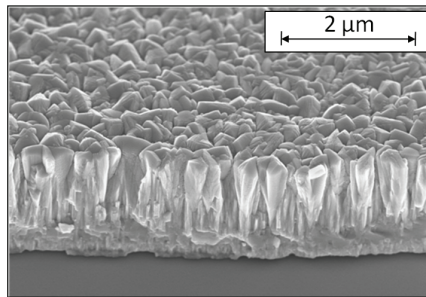
Einen Vergleich von typischen Beschichtungsrate bei entsprechendem flächenspezifischen Leistungseintrag  $\dot{E}/A$  für die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  mit unterschiedlichen PVD-Verfahren zeigt Tabelle 2.10.

Wie in Abschnitt 2.5.2 erläutert, ist der Energieeintrag in das Plasma beim Puls-Magnetron-Sputtern höher als beim DC-Sputtern und abhängig vom gewählten Duty-Cycle. Abbildung 2.18 zeigt die Abhängigkeit der Schichtmorphologie von  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die auf ca. 300°C geheizte Edelstahl-Substrate X5CrNi18.10 mit unterschiedlich eingestelltem Duty-Cycle abgeschieden worden sind. Die Phasenbildung der Kristalle und das Kristallwachstum werden vom Duty-Cycle beeinflusst. Höhere Teilchenenergien im Plasma führen zur Bildung von Rutil [LHM94].

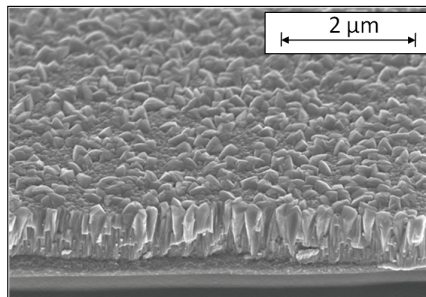
**Tabelle 2.10:** Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  mit verschiedenen PVD-Verfahren, Angabe des flächenspezifischen Leistungseintrages  $\dot{E}/A$  und der Beschichtungsrate  $DDR$  und  $SDR$ , [Mod06]:

| Verfahren                               | $\dot{E}/A$<br>[W/cm <sup>2</sup> ] | DDR<br>[nm×m/min] |
|---|-------------------------------------|-------------------|
| reaktives Sputtern metallischer Targets | 13,9                                | 43                |
| Sputtern oxidischer Targets             | 3,3                                 | (5 ... 11)        |
|   | $\dot{E}/A$<br>[W/cm <sup>2</sup> ] | SDR<br>[nm/s]     |
| Elektronenstrahlverdampfung             | 5.000 (im Spot)                     | 43                |

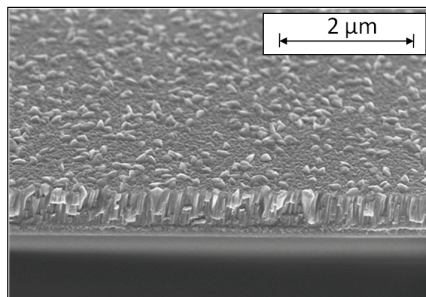
Durch den Duty-Cycle werden auch die Beschichtungsrate und die mechanischen und optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Schichten beeinflusst. Die Beschichtungsrate und Rauheit nehmen mit sinkendem Duty-Cycle ab (siehe Abbildung 2.19a). Mit sinkendem Duty-Cycle kommt es zur Erhöhung des Brechungsindex von 2,35 auf 2,65 durch Zunahme des Rutil-Anteils. Der Extinktionskoeffizient ist bei kleinem Duty-Cycle hoch, durchläuft ein Minimum und steigt dann wieder monoton an (siehe Abbildung 2.19b). Inwieweit die Korngrenzen die optischen Eigenschaften beeinflussen, ist bisher nicht geklärt. Die Härte der Schichten nimmt mit sinkendem Duty-Cycle zu. Die Härte der bei großem Duty-Cycle entstehenden Anatas-reichen  $\text{TiO}_2$ -Schichten liegt bei 9 GPa und für der bei kleinem Duty-Cycle entstehenden Rutil-reichen Schichten bei 16 GPa, [FKGF10].



(a)



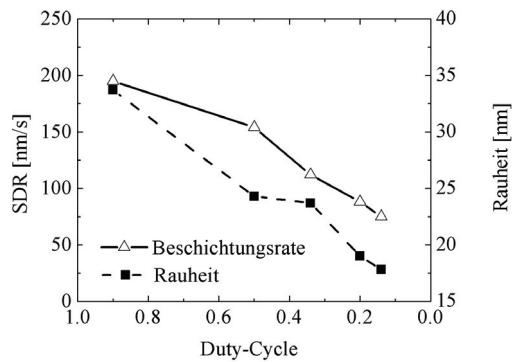
(b)



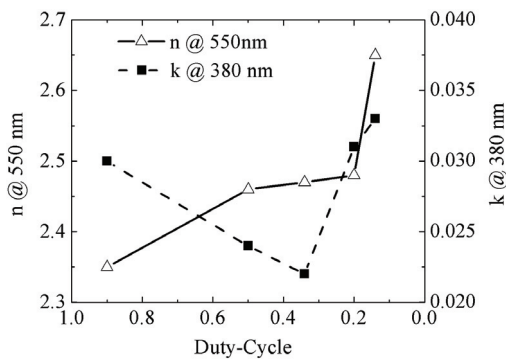
(c)

**Abbildung 2.18:** Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Schichtmorphologie von gesputtertem  $\text{TiO}_2$ ;

Die Schichten wurden auf geheiztem Edelstahl-Substrat abgeschieden; a) Hoher Duty-Cycle: klar facettierte Anatas-Kristallite (Schichtdicke ca.  $2\ \mu\text{m}$ ); b) Mit Verringerung des Duty-Cycle: Abnahme der Kristallitgröße und zunehmender Anteil einer zweiten Phase mit geringerer Rauheit (Rutil, Schichtdicke ca.  $1\ \mu\text{m}$ ); c) weitere Verringerung des Duty-Cycles: weitere Zunahme der zweiten Phase mit geringerer Rauheit (Rutil, Schichtdicke ca.  $0,8\ \mu\text{m}$ ); [FKGF10].



(a)



(b)

**Abbildung 2.19:** Einfluss des Duty-Cycles beim Sputtern auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$ ;

a) auf die stationäre Beschichtungsrate und die Rauheit; b) auf den Brechungsindex (für 550 nm) und den Extinktionskoeffizient (für 380 nm); [FKGF10].

## 2.5.4 Phasenbildung bei $\text{TiO}_2$

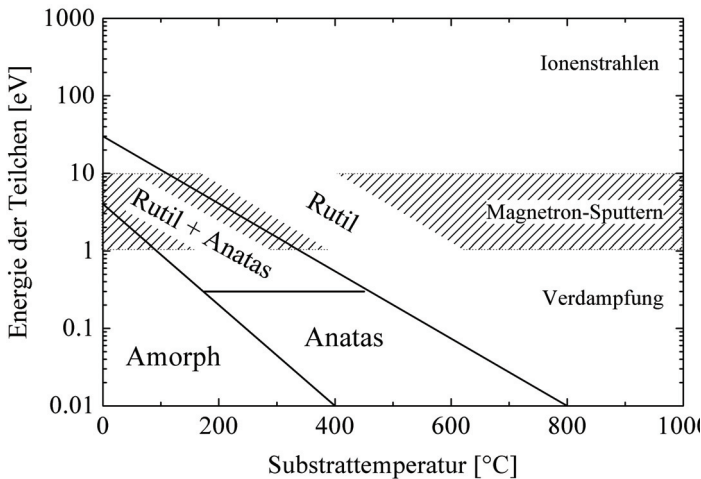
Zum Verständnis der Phasenbildung in  $\text{TiO}_2$  muss zwischen der Phasenbildung im thermischen Ungleichgewicht und Gleichgewicht unterschieden werden:

- **Thermisches Ungleichgewicht:**

Es erfolgt eine primäre Kristallisation von  $\text{TiO}_2$  auf dem Substrat. Hier findet die Phasenbildung aufgrund der Prozessbedingungen während der Beschichtung im thermischen Ungleichgewicht statt. Die sich bildende Phase oder das Phasengemisch ist abhängig von der Substrattemperatur und der wirkenden Teilchenenergie im Beschichtungsprozess. Abbildung 2.20 zeigt einen Vorschlag für ein Phasendiagramm der entstehenden  $\text{TiO}_2$ -Phasen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der wirkenden Teilchenenergie für verschiedene Beschichtungsverfahren [LHM94].

- **Thermisches Gleichgewicht:**

Durch eine thermische Behandlung von  $\text{TiO}_2$  findet eine sekundäre Kristallisation im thermischen Gleichgewicht statt. Die Phasenbildung ist abhängig von der Behandlungstemperatur, dem kristallinen Zustand der Schicht (primäre Kristallisation oder Teilkristallisation). Tabelle 2.11 illustriert die Phasenbildung von Anatas zu Rutil in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und den Behandlungstemperaturen.



**Abbildung 2.20:** Phasendiagramm der primär entstehenden  $\text{TiO}_2$ -Phasen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der mittleren Teilchenenergie im Beschichtungsprozess [LHM94].



Anatas entsteht bei vergleichsweise geringen Teilchenenergien. Beim Magnetron-Sputtern wird aufgrund der relativ hohen Teilchenenergien von (1 ... 10) eV bereits bei geringen Substrattemperaturen anteilig Rutil gebildet. Deshalb werden bei angestrebter Abscheidung von Anatas geringe Teilchenenergien im Prozess bevorzugt. Typische Temperaturen für die Abscheidung von Anatas durch Magnetron-Sputtern sind (250 ... 350)°C und von Rutil 700°C [Glö06], [HVR06], [LHM94]. Bei der Elektronenstrahlverdampfung mit Teilchenenergien von (0,1 ... 1) eV können Anatas bei 200°C und rutil Phasenanteile schon bei 400°C entstehen [Mod06], [LHM94].

**Tabelle 2.11:** Phasenbildung von Anatas und Rutil in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und der Behandlungstemperatur:

| Verfahren         | Substrat                       | T [°C] | Regime    | Phase  | Ref.    |
|-------------------|--------------------------------|--------|-----------|--------|---------|
| Sol-Gel-Verfahren | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 800    | Luft, 4h  | Anatas | [PK05]  |
| EB-Verdampfung    | Kieselglas                     | 250    | Luft, 4h  | Anatas | [JM07]  |
|                   | Kieselglas                     | 850    | Luft, 4h  | Rutil  | [JM07]  |
| RF-Sputtern       | LaAlO <sub>3</sub>             | 750    | Vakuum    | Anatas | [JNB04] |
| MF-Sputtern       | Kieselglas                     | 800    | Luft, 15h | Anatas | [HVR06] |
|                   | Kieselglas                     | 850    | Luft, 15h | Rutil  | [HVR06] |
| PMS-Sputtern      | Floatglas                      | 500    | Luft      | Anatas | [Glö06] |
|                   | Floatglas                      | 700    | Luft      | Rutil  | [Glö06] |

Für Bulk-Material erfolgt die Phasenumwandlung im thermischen Gleichgewicht von Anatas zu Rutil bei 915°C [Win03]. Bei Dünnschichten kann aufgrund der Herstellungsbedingungen der Schichten nicht von einer Phasenumwandlung im rein thermischen Gleichgewicht ausgegangen werden.



# Kapitel 3

## Experimentelles

### 3.1 Magnetron-Sputtern von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten

#### 3.1.1 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Sputterprozess

$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurden durch DC- und PMS vom Einzel-Magnetron mit oxidischem Target abgeschieden. Das DC-Sputtern ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten und untersuchten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets sehr gut möglich., denn durch die Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit ca. (2 ... 6) Gewichtsprozent (wt.-%) Niob erhält das Targetmaterial eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit für die Aufrechterhaltung einer stabilen Magnetronentladung. Es wurde der einfache Einzel-Magnetronaufbau gemäß Abbildung 2.14a verwendet. Die relevanten Parameter für den Sputterprozess sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

#### 3.1.2 Die Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900

Die Versuche zur  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Abscheidung wurden in der Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900 am Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FhI-FEP) durchgeführt, einer Sputteranlage mit Durchfahrt der Substrate in vertikaler Anordnung [FhI10b]. Abbildung 3.1 zeigt die Durchlauf-Beschichtungsanlage, Abbildung 3.2 die Anlage in Draufsicht. Die Sputteranlage besteht aus zwei unabhängigen Anlagenseiten mit jeweils fünf Prozessstationen. Sie ist speziell für die Anforderungen der Forschung zur Beschichtung von flachen Substraten bis zu einer maximalen Substratgröße von 1200 mm x 900 mm x 10 mm angepasst. Diese Durchlauf-Sputteranlage erlaubt die Abscheidung von dünnen Schichten auf großflächige Substrate unter produktionsnahen Bedingungen. Die Anlage verfügt auf jeder Seite über eine Prozessstation zur Substratvorbehandlung mittels inversen Sputterätzens und vier Prozessstationen zur Schichtabscheidung durch Magnetronsputtern. Jede Prozessstation kann wahlweise mit einem Doppel-Magnetron-System oder mit einem Einzel-Magnetron-System ausgestattet werden.

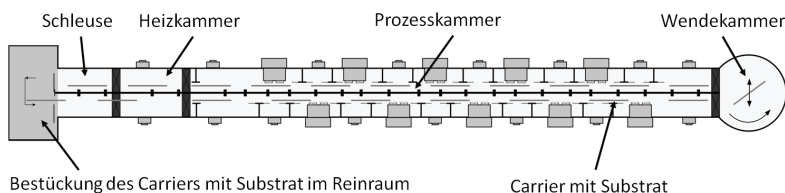
**Tabelle 3.1:** Parameter für den  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Sputterprozess und die thermische Nachbehandlung der Schichten:

| Sputteranlage                      | In-Line-Sputteranlage ILA 900  |
|------------------------------------|--|
| Magnetron                          | Einzel-Magnetron-System  |
| Target                             | $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target,<br>Nb-Dotierung 2 wt.-% bzw. 6 wt.-%   |
| Magnetfeldstärke                   | 35 kA/m (im Sputtergraben  |
| Sputter-Mode (alternativ)          | DC bzw. PMS<br>PMS mit Pulsfrequenz 50 kHz<br>Duty-Cycle 0,75 bzw. 0,5   |
| Targetgröße                        | $(750 \times 121 \times 6) \text{ mm}^3$                                 |
| Target-Substrat-Abstand            | 80 mm  |
| Flächenspezifische Leistungsdichte | $3,3 \text{ W/cm}^2$   |
| Sputtergas                         | Argon  |
| Zusatzgas                          | Sauerstoff   |
| Prozessdruck                       | $(1,5 \dots 8) \mu\text{bar}$ (Argon-geregelt)                           |
| Dynamische Beschichtungsrate       | ca. $12 \text{ nm} \times \text{m/min}$ (DC-Mode bei $8 \mu\text{bar}$ ) |
| Temperaturbehandlung               | Tempern bei $(360 \dots 500)^\circ\text{C}$ , 15 min Dauer               |



**Abbildung 3.1:** Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900 für die Sputterbeschichtung; sichtbar sind Turbopumpen, Gehäuse der Magnetron-Stationen, im Vordergrund die Umkehrstation für die Substrate und im Hintergrund der Reinraum in dem der Substratwechsel erfolgt. Die senkrecht durchlaufenden Substrate können Abmessungen von  $(1200 \times 900 \times 10) \text{ mm}^3$  haben.

Die Abscheidung der Schichten erfolgte bei einem konstanten Prozessdruck im Bereich  $(1,5 \dots 8) \mu\text{bar}$ , der durch Regelung des Argonflusses eingestellt wird. Die Substrate wurden auf einem Carrier befestigt, der die Beschichtungsanlage mit festgelegter Geschwindigkeit durchfährt. Durch die Wahl der Geschwindigkeit  $v$  des Carriers wird die angestrebte Schichtdicke  $d$  eingestellt. Auf jeder Seite der Durchlauf-Beschichtungsanlage steht eine Heizkammer mit großflächigen Strahlungsheizern zur Verfügung. Sie dient der thermischen Vor- und/oder Nachbehandlung der Substrate unter Hochvakuumbedingungen, das bedeutet bei Drücken von  $(6 \times 10^{-6} \dots 5 \times 10^{-4}) \text{ mbar}$ . Die thermische Behandlung der Substrate findet bei feststehenden Carrier statt.



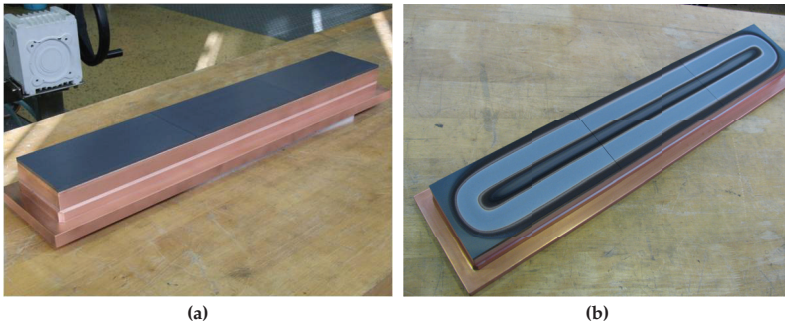
**Abbildung 3.2:** Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900 - schematische Darstellung [Fhl10b].

### 3.1.3 Konfiguration der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets

$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten müssen transparent und elektrisch leitfähig sein. Sie wurden durch Sputtern von oxidischen Targets hergestellt. Als Targetmaterial wird Titanoxid verwendet, in das metallisches Niob eingebracht wurde. Das Material wurde in quaderförmige Platten gepresst und anschließend bei Temperaturen von ca.  $1500^\circ\text{C}$  in definierter Atmosphäre gesintert [TNO10]. Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Platten wurden auf einen Kühlkörper aus Kupfer vom Typ PK 750 (Firma Leybold) gebondet (siehe Abbildung 3.3a). Die Targets enthielten eine Niob Konzentration von ca. 2 wt.-% und 6 wt.-%. Beide Targets waren genügend elektrisch leitfähig, um die DC-Entladung stabil aufrecht zu erhalten.

### 3.1.4 Energieeinspeisung in die Magnetronentladung

Das Einzel-Magnetron-System wurde mit einer Gleichstromversorgung MDX Type II 15k der Firma Advanced Energy betrieben. Das Magnetron mit dem  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target ist als Katode, der Rezipient der Beschichtungsanlage als Anode geschaltet. Die maximal mögliche Ausgangsleistung der Gleichstromversorgung beträgt 15 kW. Für die Versuche wurde eine DC-Leistung von 3 kW eingestellt. Dies entspricht einer mittleren flächenspezifischen Leistungsdichte am Target von  $3,3 \text{ W/cm}^2$ . Für die Abscheidung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten durch PMS wurde



**Abbildung 3.3:** Oxidisches  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target mit einer Niob-Konzentration von 6 wt.-%;

a) ungebraucht, vor den Beschichtungsversuchen; b) gebraucht, nach den Beschichtungsversuchen; Targetgröße  $(750 \times 121 \times 6) \text{ mm}^3$ , bestehend aus drei Platten.

zur Pulserzeugung die Schalteinheit UBS-C2, eine Entwicklung des Fraunhofer FEP, verwendet. Diese Schalteinheit wandelt den Gleichstrom in rechteckförmige Strompulse und ermöglicht durch Arc-freien Betrieb einen sehr stabilen Sputterprozess (vergleiche Abschnitt 2.5.2). Die Puls-on-Zeit und Puls-off-Zeit und damit die Pulsdauer sind ohne Änderung der äußeren Beschaltung in weiten Grenzen einstellbar. Die Puls-Frequenz wurde auf 50 kHz festgelegt. Es wurden folgende Duty-Cycle verwendet:

- DC-Betrieb, ungepulster Betrieb, entspricht einem Duty-Cycle 1
- PMS-Betrieb, Duty-Cycle 0,75:  $t_{on} = 15 \mu\text{s}$ ,  $t_{off} = 5 \mu\text{s}$
- PMS-Betrieb, Duty-Cycle 0,5:  $t_{on} = 10 \mu\text{s}$ ,  $t_{off} = 10 \mu\text{s}$ .



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der unipolar gepulsten Energieeinspeisung von einer Magnetronquelle mit Schalteinheit UBS-C2 und DC-Stromversorgung.

## 3.2 Versuchsdurchführung

### 3.2.1 Auswahl der Substrate

Die Substrate beeinflussen sowohl die Keimbildung als auch das Keimwachstum der Schicht. Geometrische und chemische Beschaffenheit der Oberfläche können zur heterogenen Keimbildung beitragen. Fremdkeime können die kritische Keimbildungsenthalpie herabsetzen und so die Keimbildungsgeschwindigkeit drastisch beeinflussen. In Sonderfällen, in denen epitaktisches Wachstum angestrebt wird, werden Substrate verwendet, die eine Vorzugsrichtung für das Schichtwachstum vorgeben [Vog92].

Für die meisten Versuche zu den  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Beschichtungen wurden Glassubstrate vom Typ Borofloat® 33 verwendet. Solche Substrate haben gegenüber dem kostengünstigen Kalk-Natron-Glas einen deutlich geringeren Anteil Alkalimetalloxiden von nur (4 ... 8)%  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Die Diffusion von Na-Ionen vom Substrat in die Schicht ist dadurch deutlich geringer als bei Kalk-Natron-Glas. Na-Ionen stellen Störstellen dar und beeinflussen die zu untersuchenden elektronischen Eigenschaften des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , da hier Ladungsträger rekombinieren können. Weitere Vorteile von Borofloatglas sind der geringere thermische Ausdehnungskoeffizient von ca.  $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , die höhere Beständigkeit gegenüber Glaskorrosion und die höhere Temperaturbelastbarkeit [Sch10]. Um Auswirkungen von unterschiedlichen Wärmeeinträgen am Substrat während des Sputterprozesses und der thermischen Behandlung zu vermeiden, wurde für alle Substrate aus Borofloat die Substratdicke von 3 mm gewählt. Um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen, wurde  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  auf n-leitenden Si-Wafer abgeschieden. Eine Übersicht zu den für die jeweilige Messmethode verwendeten Substraten und deren Größe zeigt Tabelle 3.2.

**Tabelle 3.2:** Art und Größe der verwendeten Substrate;

Es bedeutet  $N$  Ladungsträgerkonzentration,  $\mu$  Beweglichkeit der Ladungsträger,  $R_{VIS}$  Reflexion im VIS,  $T_{VIS}$  Transmission im VIS,  $k$  Extinktionskoeffizient,  $d$  Schichtdicke,  $\rho$  spezifischer elektrischer Widerstand und  $c_{Ti}$ ,  $c_{Nb}$ ,  $c_O$  Konzentration Ti, Nb bzw. O; zu den Untersuchungsmethoden vergleiche Abschnitt 3.3:

| Substrat   | $\alpha_t$<br>[ $10^{-6}/\text{K}$ ] | Größe<br>[mm <sup>3</sup> ] | gemessene<br>phys. Größe            | Untersuchungs-<br>methode                  |
|------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| Borofloat  | 3,3                                  | 20 x 20 x 3                 | $N, \mu$                            | Hall-Messung                               |
| Borofloat  | 3,3                                  | 50 x 50 x 3                 | $R_{VIS}, T_{VIS},$<br>$k, d, \rho$ | REM, XRD, XPS, LiMi,<br>Widerstandsmessung |
| Borofloat  | 3,3                                  | 300 x 300 x 3               | $\rho$                              | Widerstandsmessung                         |
| n-Si-Wafer | 2,5                                  | 25 x 25 x 0,18              | $c_{Ti}, c_{Nb}, c_O$               | GD-OES                                     |

Die Borofloat-Substrate wurden zeitnah vor den Beschichtungen in einer Waschmaschine „Miele-Desinfektor“ mit deionisiertem Wasser gereinigt. Zur Vermeidung erneuter Kontamination der Oberflächen wurden alle gereinigten Substratarten bis zu ihrer Beschichtung im Reinraum gelagert. Das Einbringen der Substrate in die Beschichtungsanlage erfolgte in einem Reinraum der Klasse 100. Unmittelbar vor der Schichtabscheidung wurden die Substrate in der Vorbehandlungsstation der Beschichtungsanlage durch inverses Sputterätzen behandelt. Auf diese Weise werden Oberflächenwasser und Restverunreinigungen des Substrates durch Materialabtrag vollständig entfernt. Alle Substrate befanden sich dadurch im gleichen Ausgangszustand.

### 3.2.2 Parameter der Schichtabscheidung

Die Schichten werden auf ungeheizten Substraten abgeschieden. Tabelle 3.1 fasst die für die Schichtabscheidung bestimmten Parameter zusammen. Der Prozessdruck wurde mit einem Absolutdruckaufnehmer (Typ Baratron der Firma MKS) bestimmt. Der Basisdruck in der Beschichtungskammer lag in allen Beschichtungsversuchen im Hochvakuum-Bereich bei ca.  $5 \times 10^{-6}$  mbar. Bei diesem Druck wurde der Absolutdruckmesser auf Null kalibriert. Der Prozessdruck wurde durch Regelung des Argon-Flusses konstant gehalten. In den Versuchen wurde der Prozessdruck im Bereich von (1,5 ... 8)  $\mu$ bar variiert. Zusätzlich zum Prozessgas Argon wurde zum Teil geringfügig Sauerstoff mit einem Volumenstrom  $\dot{V}_{O_2}$  im Bereich von (0 ... 3) Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) in die Prozesskammer eingelassen. 1 sccm entspricht dem Gasvolumen von 1 cm<sup>3</sup> unter Standardbedingungen, das bedeutet bei einer Temperatur von 0°C und einem Druck von 1013,25 hPa (nach DIN 1343). Bei einem maximalen Ar-Fluss von ca. 800 sccm entspricht der Anteil Sauerstoff am gesamten Gasfluss max. 0,375%.

In allen Versuchen war der flächenspezifische Leistungseintrag am Magnetron mit 3,3 W/cm<sup>2</sup> konstant. Die Abscheidung von Schichten bis zu einer Schichtdicke von ca. 150 nm erfolgte durch einmalige Vorbeifahrt am Magnetron zwischen den definierten Kammerpositionen 9700 mm und 11000 mm bei einer einheitlichen Geschwindigkeit. Dickere Schichten wurden durch zweimalige Vorbeifahrt am Magnetron abgeschieden. Auf diese Weise war der Wärmeeintrag in das Substrat und in die Schicht für alle Versuche mit vergleichbarer Schichtdicke nur von den Sputterprozessbedingungen abhängig.

### 3.2.3 Thermische Vor- und Nachbehandlung der TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten

Die bevorzugt amorph, d.h. nichtkristallin abgeschiedenen TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten wurden nach der Beschichtung thermisch behandelt. Die thermische Nachbehandlung fand bei verschiedenen Temperaturen, Atmosphären und Zeitregimen statt (vergleiche Tabelle 3.3). Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 350°C und 500°C. Die Versuche bei 360°C fanden im Heizsystem einer ande-

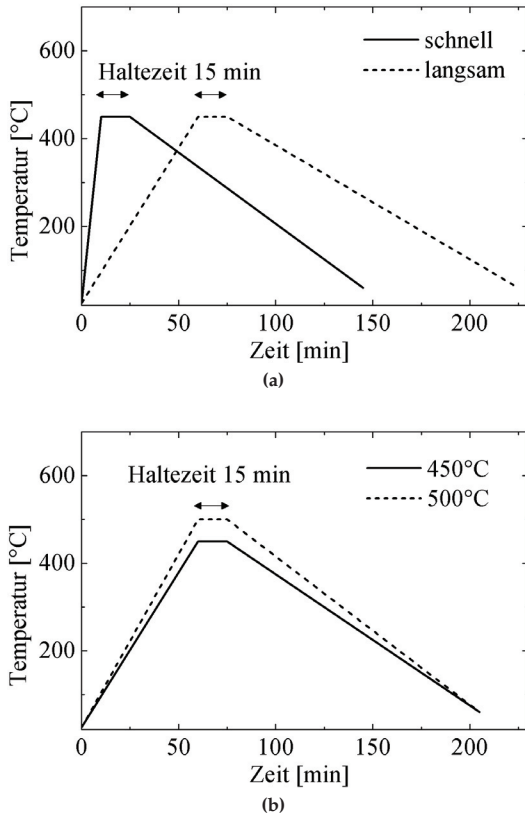


ren Durchlauf-Beschichtungs- anlage, der ILA 750, statt [FhI10a]. Dadurch war das Tempern im Hochvakuum möglich. Die für die Beschichtungen verwendete Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900 verfügt über ein statisches Heizsystem, welches die thermische Behandlung der Schichten ebenfalls im Hochvakuum ermöglicht.

Für die Wärmebehandlung sind die Heiztemperatur, die Verweildauer der beschichteten Substrate vor dem Heizsystem und die optischen Eigenschaften der beschichteten Substrate bestimmend. Bei TCO-Schichten wird aufgrund der höheren Reflexion im infraroten Spektralbereich die Wärmeaufnahme in der Heizstation erschwert. Beim Einfahren in die Heizkammer und bei der Ausfahrt aus der Kammer kommt es zu ausgeprägten Temperaturgradienten. In Vorversuchen wurde erkannt, dass sich die Parameter des Heizprozesses deutlich auf die Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auswirken. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Temperaturverläufe für die thermische Behandlung verglichen. Die als „langsames“ und „schnelles“ Aufheizen des Substrates bezeichneten Zeitregime sind in Abbildung 3.5a dargestellt. Um bei noch höheren Temperaturen zu tempern und eine Temperung in reduzierender Atmosphäre durchzuführen, wurde ein separater Ofen mit Feinvakuumpumpe verwendet. Der Temperaturverlauf mit diesem Ofen ist in Abbildung 3.5b dargestellt.

**Tabelle 3.3:** Parameter für die thermische Vor- und Nachbehandlung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| Atmosphäre  | T [°C] | Regime                        | Anlage  | Druck [mbar]                        |
|-------------|--------|-------------------------------|---------|-------------------------------------|
| Vakuum      | 360    | langsam                       | ILA 750 | $2 \times 10^{-6}$                  |
|             | 350    | langsam<br>alternativ schnell | ILA 900 | $2 \times 10^{-5}$                  |
|             | 450    | langsam<br>alternativ schnell | ILA 900 | $2 \times 10^{-5}$                  |
|             | 500    | langsam                       | Ofen    | $2 \times 10^{-2}$                  |
| Wasserstoff | 450    | langsam                       | Ofen    | leichter Überdruck<br>(ca. 1,1 bar) |
|             | 500    | langsam                       | Ofen    | leichter Überdruck<br>(ca. 1,1 bar) |



**Abbildung 3.5:** Zeitverläufe der thermischen Nachbehandlung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten;  
a) in der Durchlauf-Beschichtungsanlage ILA 900; b) im Ofen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre und im Feinvakuum.

### 3.3 Charakterisierung der TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten und Messung der Eigenschaften

#### 3.3.1 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke  $d$  der Schichten wurde mit einem Profilometer Typ XP-1 Stylus Profiler von AMBIOS Technology bestimmt. Auf dem Substrat wurde vor der Beschichtung eine organische Maskierung erzeugt und nach der Beschichtung mit Isopropanol entfernt. Auf diese Weise wurde eine Profilkante auf der Substratoberfläche hergestellt. Das Profilometer fährt durch laterale Bewegung mit einer Abtastnadel auf der Oberfläche über diese Profilkante und erfasst einen Höhenunterschied zwischen Substrat- und Schichtoberfläche als Schichtdicke. Auf diese Weise können Schichtdicken größer als 100 nm mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 3 \%$  bestimmt werden.

#### 3.3.2 Optische Eigenschaften

Transmission und Reflexion der Schichten wurden mit dem Spektrometer Lambda 19 von Perkin Elmer bestimmt. Die optischen Spektren wurden im Spektralbereich von (300 ... 2000) nm bei Verwendung der Ulbrichtkugel gemessen. Aus den gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren wurden durch geeignete Wahl der Fit-Parameter für das optische Modell die Kenngrößen Brechungsindex  $n$ , Extinktionskoeffizient  $k$  und die Dicke  $d$  der Schichten mit der Schichtdesign-Software *Code* der Firma W. Theiss Hard- and Software berechnet [Hei08], [W. 07]. Grundlage für die Berechnung der optischen Kenngrößen ist eine Kombination aus dem Modell nach Drude und dem Modell eines harmonischen Oszillator (Lorentz), d.h. der Beschreibung des Ladungsträgertransports in Festkörpern durch freie Elektronen und Beschreibung der Schwingung von Atomen im elektrischen Feld.

Im Drude-Modell ergibt sich die Suszeptibilität  $\chi_{Drude}$  aus der Plasmafrequenz  $\omega_p$ , der Dämpfungskonstante  $\Omega_D$ , der Ladungsträgerkonzentration  $N$ , der effektiven Masse  $m_e$ , der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_0$  und der Elementarladung  $e$  [W. 07] zu:

$$\chi_{Drude}(\tilde{\nu}) = -\frac{\omega_p^2}{\tilde{\nu}^2 + i\tilde{\nu}\Omega_D} \quad (3.1)$$

mit

$$\omega_p^2 = -\frac{N \cdot e^2}{\varepsilon_0 m_e}. \quad (3.2)$$

Der harmonische Oszillator wird beschrieben durch die Suszeptibilität  $\chi_{Oszillator}$  mit der Oszillatorlänge  $\omega_L$ , der Dämpfungskonstante  $\Omega_D$  und der Resonanzfrequenz  $\Omega_R$  [W. 07]:

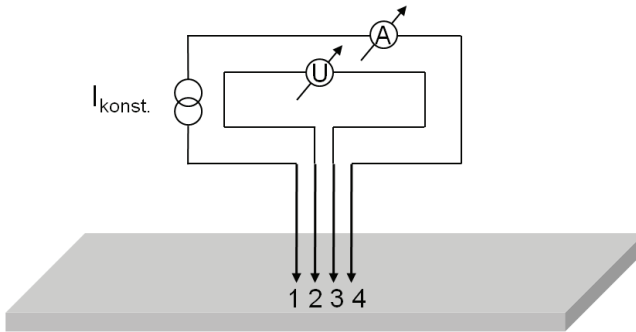
$$\chi_{Oszillator} = \frac{\omega_L^2}{\Omega_R^2 - \tilde{\nu}^2 - i\tilde{\nu}\Omega_D}. \quad (3.3)$$

Die Messung der Reflexion für die infrarote Strahlung (IR) erfolgte mit dem IR-Spektrometer Spektrum 2000 (Firma Perkin Elmer) im Wellenlängenbereich für die IR-Strahlung von (1 ... 25)  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Elektrische Eigenschaften

#### Bestimmung des Flächenwiderstandes:

Der Flächenwiderstand  $R_{\square}$  wurde mit dem Gerät FPP 5000 von VEECO Instruments, einer Vier-Spitzen-Messanordnung bestimmt (siehe Abbildung 3.6). Vier Metallspitzen sind in einem im Vergleich zur Probengröße von (50 x 50)  $\text{mm}^2$  sehr kleinem Abstand von ca. 1 mm nebeneinander angeordnet. Ein kleiner Konstant-Strom wird über die beiden äußeren Spitzen 1 und 4 geleitet und der Spannungsabfall über den beiden innen liegenden Spitzen 2 und 3 gemessen.



**Abbildung 3.6:** Vier-Spitzen-Messanordnung zur Bestimmung des Flächenwiderstandes von Schichten.

Der Flächenwiderstand  $R_{\square}$  ist abhängig von der Schichtdicke  $d$ ,  $\pi/\ln 2$  ist ein Korrekturfaktor. Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  wird berechnet zu:

$$\rho = R_{\square} \cdot d \quad (3.4)$$

mit

$$R_{\square} = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2}. \quad (3.5)$$

#### Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -mobilität:

Wird eine stromdurchflossene Schicht in einem konstanten Magnetfeld angeordnet, bewirkt die Lorentz-Kraft eine Ablenkung vorhandener Ladungsträger senkrecht zur Strom- und Magnetfeldrichtung [WLF<sup>+</sup>68]. Durch die Coulomb-Kraft findet

eine Kompensation des resultierenden elektrischen Feldes statt. Diese Kraft kann in Form eines Potentialabfalls, der Hall-Spannung  $U_H$ , gemessen werden. Es gilt:

$$U_H = \frac{R_H \cdot B \cdot I}{d} \quad (3.6)$$

wobei  $R_H$  die Hall-Konstante,  $B$  die Stärke des magnetischen Feldes und  $I$  die Stromstärke sind. Die Hall-Konstante ergibt sich aus der Ladungsträgerkonzentration der Elektronen  $N$  und deren Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$ :

$$R_H = -\frac{1}{N \cdot e} = \rho \cdot \mu_H. \quad (3.7)$$

Der Einfluss von Streuprozessen wird durch einen Korrekturfaktor  $r$  berücksichtigt. Für die Hall-Konstante gilt:

$$R_H = -\frac{r}{N \cdot e} \quad (3.8)$$

und für die Hall-Beweglichkeit:

$$\mu_H = r \cdot \mu. \quad (3.9)$$

Bei Raumtemperatur beträgt der Streufaktor für Elektronen Eins. Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  entspricht so der Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$ .

Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit bei Raumtemperatur erfolgten mit einem nicht kommerziellen Hall-Messaufbau am FhI-FEP, in dieser Arbeit als *Messaufbau I* bezeichnet. Die Probe wurde auf eine Messplatine mit vier vergoldeten Spitzen gelegt. Die Spitzen wurden zur Messung auf die Ecken der zu messenden Probe aufgesetzt. Die temperaturabhängigen Hall- und Widerstandsmessungen, als *Messaufbau II* bezeichnet, wurden an der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, der TU Ilmenau durchgeführt. Die wichtigsten Parameter für die Hall-Messungen sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

**Tabelle 3.4:** Parameter für die Hall-Messungen an  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

|   | Messaufbau I   | Messaufbau II   |
|---|--|---|
| Probenfläche [ $\text{mm}^2$ ]              | 20 x 20  | 20 x 20   |
| Magnetfeldstärke [T]                        | 0,3  | 0,314   |
| Homogene Magnetfeldfläche [ $\text{mm}^2$ ] | 33 x 33  |   |
| Kontaktierung der Mess-Probe                | mit vergoldeten<br>Mess-Spitzen<br>direkt auf die<br>Schicht | mit gelöteten<br>Indium-<br>Kontakten, auf die<br>Wolfram-Mess-<br>Spitzen aufgesetzt<br>werden |
| Temperatur bei der Messung [K]              | Raumtemperatur   | (200 ... 340)   |

### 3.3.4 Lichtmikroskopie

Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurden mit dem Lichtmikroskop Polyvar 2 Met der Firma Reichert bei Auflicht im Differential-Interferenz-Kontrast (DIK-Kontrast) und im Polarisations-Kontrast untersucht. Das verwendete Objektiv mit 100-facher Vergrößerung hat eine Apertur von 0,9. Die Auflösung beträgt 500 nm.

### 3.3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchungen der Oberfläche der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten erfolgten mit dem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop SU8000 von Hitachi. Die folgenden Methoden wurden zur Analyse der Sputtertargets und der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten angewendet:

#### Abbildung mittels Sekundärelektronen:

Hier wird die Oberfläche der Schicht im Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die je nach Auftreffwinkel des Elektronenstrahls angeregten Sekundärelektronen aus der Oberfläche der Schicht werden ortsauflösend detektiert und ergeben ein Abbild der Morphologie der Schichtoberfläche. Die Auflösung für Sekundärelektronen beträgt 1 nm bei 15 kV Beschleunigungsspannung.

#### Abbildung des Materialkontrasts mittels rückgestreuter Elektronen:

Die Aufnahme der rückgestreuten Elektronen im Ordnungszahl-Kontrast des REMs ermöglicht die Erzeugung eines Abbildes der unterschiedlichen Materialzusammensetzung. Je nach Ordnungszahl des chemischen Elementes werden die Elektronen des Primärstrahls des REM unterschiedlich rückgestreut. Leichte Elemente zeigen eine schwächere Rückstreuung. Es wird eine niedrige Intensität detektiert. Schwere Elemente erzeugen eine hohe Intensität durch eine Vielzahl von rückgestreuten Elektronen. Auf diese Weise können lokale Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung mit einer Auflösung von 3 nm qualitativ analysiert werden.

#### Untersuchung der Zusammensetzung der Schicht mit EDX:

Erfolgt durch Elektronenbeschuss eine Anregung von Elektronen aus den kernnahen Schalen, kommt es zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung, die spezifisch für das jeweilige chemische Element ist. Diese Röntgenstrahlung wird mit einem energiedispersiven Spektrometer des REMs analysiert. Auf diese Weise kann die quantitative Analyse der atomaren Zusammensetzung der Schicht an einem bestimmten Ort erfolgen.

### 3.3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die verschiedenen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Phasen wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) unter Nutzung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei einem streifenden Einfall mit dem Gerät D8 Advance der Firma Bruker-AXS nachgewiesen. Der Primärstrahl wurde durch einen Göbelspiegel parallelisiert. Der Einstrahlwinkel des Primärstrahls (Glanzwinkel) beträgt  $0,5^\circ$ . Der Sekundärstrahl wurde im Winkelbereich  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,05^\circ$  gemessen. Die Messunsicherheit beträgt  $0,005^\circ$ , die Messdauer 1 s pro Schritt. Diese Messungen wurden am Fraunhofer IWS Dresden durchgeführt.

### 3.3.7 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Untersuchung einzelner  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  Schichten zur Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse erfolgte mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Hierbei werden durch elektromagnetische Strahlung Photoelektronen aus der Schicht gelöst, durch deren Energie und Austrittsrichtung die chemische Zusammensetzung der Schicht bestimmt wird. Die Messungen wurden im SGS Institut Fresenius GmbH in Dresden durchgeführt [Alb10]. Es wurde das XPS-Spektrometer PHI Quantum 2000 der Firma Physical Electronics verwendet. Der Materialabtrag erfolgte durch Sputtern mittels Argon-Ionen nach Optimierung der Messparameter beim niedrigsten Energieeintrag von 500 eV. Bei dieser Energie konnte noch ein stabiler Materialabtrag gewährleistet werden. Die XPS-Spektren wurden vorrangig auf die Wertigkeiten der Ti- und Nb-Atome  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$  und  $\text{Nb}^{2+}$  untersucht. Es wurden die an der Probenoberfläche aufgenommenen XPS-Spektren zur Auswertung herangezogen, weil diese eine geringere Halbwertsbreite aufwiesen.

### 3.3.8 Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurde auch mit Gleichstrom-Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) durchgeführt. Dazu wurden  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf n-leitenden Si-Wafern abgeschieden und ein DC-Plasma zwischen dem Substrat mit der Schicht (Probe) und einer Röhrenkatode gezündet. Es erfolgt ein Abtrag der Schicht. Die durch Stoßprozesse im Plasma angeregten Photonen haben elementspezifische Wellenlängen und werden mit einem optischen Spektrometer analysiert. Die Intensität des Messsignals ist eine Funktion der Konzentration und Sputterraten des chemischen Elements. Auf diese Weise erhält man ein Tiefenprofil der Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Materialabtrag einer Schicht. Die Quantifizierung des Anteils der chemischen Elemente erfolgt unter anderem durch Nutzung zertifizierter Referenzmaterialien:

- Bestimmung von Sauerstoff:
  - in niedrigen Konzentrationen mit Ti- oder TiAl-Legierungen als Standard
  - in hohen Konzentrationen Verwendung von ITO-Standards mit einem zertifizierten Anteil von 5%, 10% und 20% SnO<sub>2</sub>
- Bestimmung von Titan:
  - in niedrigen Konzentrationen Verwendung von mit Ti legierten Stählen,
  - in hohen Konzentrationen Verwendung von Ti-Legierungen bzw. TiN
- Bestimmung von Niob:
  - in niedrigen Konzentrationen Verwendung von mit Nb legierten Stählen,
  - in hohen Konzentrationen Verwendung von Nb-Reinelement-Standards.



# Kapitel 4

## Ergebnisse

Die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  sind in komplexer Weise von einer größeren Zahl von Parametern der Schichtherstellung und der thermischen Behandlung abhängig. Die Versuchsführung und die Darstellung der Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen wurden so gewählt, dass der Einfluss des jeweiligen Parameters bestmöglich gezeigt werden kann. Für jede Untersuchung sind die Bedingungen der Schichtabscheidung zu Beginn in einer Tabelle dargestellt.

### 4.1 Zusammensetzung des Targets und der gesputterten Schicht

#### 4.1.1 Auswahl der Zusammensetzung und Konfiguration des $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets

Bei der Auswahl des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets stand neben der Dotierkonzentration des Niob die zu wählende chemische Zusammensetzung für das Sputtertarget zur Diskussion. Ziel war es, eine Komposition für das  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target zu verwenden, die mit den zum gegenwärtigen Zeitpunkt verfügbaren Verfahrenstechniken für die Targetherstellung geeignet ist. In Tabelle 2.8 waren Eigenschaften von transparenten leitfähigen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten beschrieben, die mit  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt worden sind. Das beim RF-Sputtern verwendete  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target hat eine sehr hohe Dotierkonzentration von 15% [GHD<sup>+</sup>07]. Für die Herstellung dieses Targets wurden die Oxide  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  verwendet. Der erzielte spezifische elektrische Widerstand der mit diesem Target erzeugten Schichten ist trotz der sehr hohen Ladungsträgerkonzentration mit  $3,3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  relativ hoch, was wahrscheinlich auf die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit zurückzuführen ist. Die in hoher Zahl vorhandenen Ladungsträger behindern sich gegenseitig in ihrer Bewegung. Beim DC-Sputtern (siehe [SAKS08]) wurde ein  $\text{TiO}_{2-x}$ -Target mit Sauerstoffdefizit verwendet, auf dem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pellets aufgebracht waren. Mit Blick auf den Einsatz in der Großflächenbeschichtung wurde diese Variante nicht weiter verfolgt, da hier die Targetherstellung aus tech-

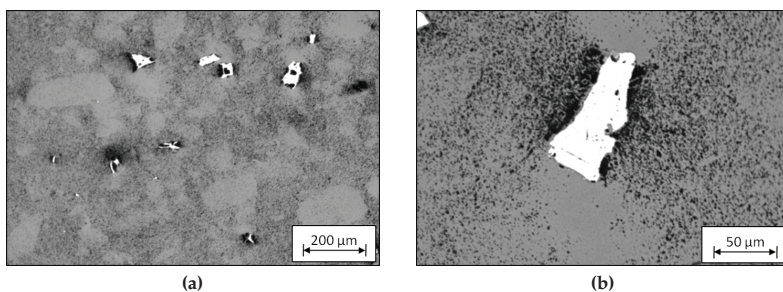
nologischen Gründen sehr aufwendig wäre. Metallische Targets, die für reaktives Sputtern geeignet wären, stellen an die Regelungstechnik zur Einstellung des reaktiven Arbeitspunktes hohe Anforderungen, um die notwendige Stöchiometrie bei gleichzeitig hoher Abscheiderate einzustellen.

Um grundlegende Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Prozessparametern wie Sputterdruck, Prozessgas, Art der Energieeinspeisung und Art der thermischen Behandlung, auf die Struktur und die Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten zu untersuchen, erfolgte das Sputtern vom oxidischen Target mit metallischer Dotierung. Es wurde eine  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target-Variante ausgewählt, welche im geeigneten Verhältnis der Metallatome hergestellt wurde. Anschließend wurde das Oxid-Metall-Gemisch zu einem Target gesintert und auf einen Kühlkörper aus Kupfer gebondet (siehe Abbildung 3.3b). Es wurden  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets mit zwei Dotierkonzentrationen hergestellt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit denen in der Literatur zu sichern ([YHH<sup>+</sup>08], [HUN<sup>+</sup>08]), wurde ein Target mit der Dotierkonzentration 6 wt.-% hergestellt. Zur Untersuchung des Einflusses der Dotierkonzentration auf die optischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  wurde ein weiteres Target mit einer niedrigeren Dotierkonzentration von ca. 2wt.-% Niob gefertigt.

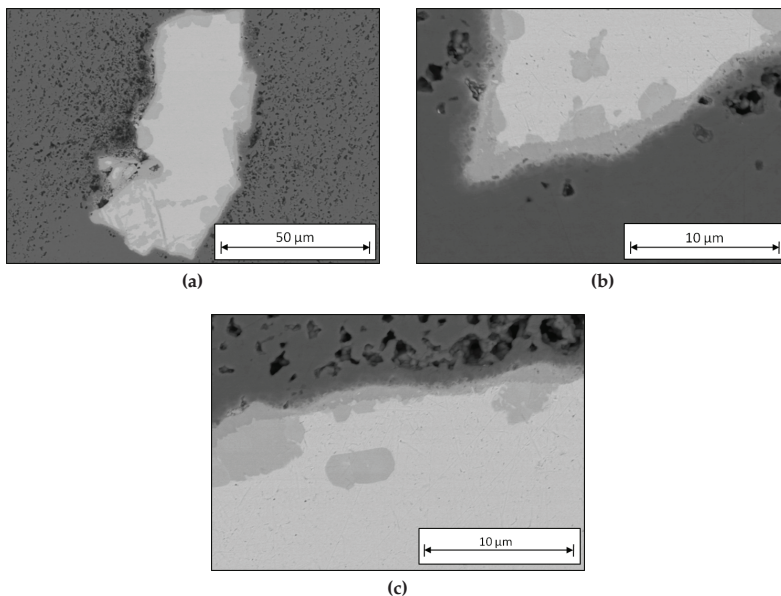
Das Target mit der hohen Dotierkonzentration wurde hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Beschaffenheit untersucht. Die Bestimmung der Dichte des Targetmaterials erfolgte durch Wägung. Zur Untersuchung der Targetzusammensetzung wurde vom Targetmaterial ein metallischer Schliff angefertigt.

### 4.1.2 Untersuchung des $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets

Die Oberfläche des Targets mit einem Nb-Anteil von 6 wt.-% wurde lichtmikroskopisch untersucht. Die Aufnahmen in Abbildung 4.1 zeigen eine  $\text{TiO}_2$ -Matrix, in die große metallische Nb-Partikel eingebettet sind. Die Partikelgrößen betragen (1 ... 2)  $\mu\text{m}$  für Titanoxid und (100 ... 150)  $\mu\text{m}$  für Nb. Das heterogene Gefüge ist deutlich sichtbar (siehe Abbildung 4.1b). In dem Gebiet um die Nb-Partikel sind lokal dunklere Gebiete erkennbar. Ob es sich hierbei um eine Änderung der Porosität des  $\text{TiO}_2$  oder um Dichteschwankungen handelt, wird aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht eindeutig ersichtlich. Mit Hilfe der Detektion rückgestreuter Elektronen im Ordnungszahl-Kontrast des REMs (siehe Abbildung 4.2), können wegen der Unterschiede in den Ordnungszahlen von Ti und Nb ausgeprägte Kontraste erkannt werden. Nb mit der Ordnungszahl 45 erscheint hier hell. Die  $\text{TiO}_2$ -Matrix erscheint dunkler. An den Rändern des abgebildeten Niobpartikels haben sich Nioboxid in den unterschiedlichen Oxidationsstufen  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Grautönen gebildet (siehe Abbildung 4.2b). In der Detailaufnahme in Abbildung 4.2c sind in der  $\text{TiO}_2$ -Matrix im Randbereich zum Nb-Partikel deutlich Hohlräume bzw. Poren erkennbar. Die Hohlräume entstehen wahrscheinlich durch die unterschiedliche Wärmeschrumpfung der Materialien während der Abkühlung nach dem Sintervorgang.



**Abbildung 4.1:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets mit einer Dotierkonzentration von ca. 6 wt.-% im Hellfeld; a) Targetoberfläche im Schliff und b) Detailaufnahme eines Niobpartikels im Target in poröser  $\text{TiO}_2$ -Matrix.



**Abbildung 4.2:** REM-Aufnahmen der Targetoberfläche des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets im Ordnungszahl-Kontrast; a) an den Rändern teiloxidiertes Niobpartikel in  $\text{TiO}_2$ -Matrix, Nb-Partikelgröße ca. 100 µm lang und 40 µm breit; b) Detailaufnahme eines Niobpartikels mit teiloxidiertem Rand; c) Detailaufnahme: im Randbereich zum Nb-Partikel sind deutlich Hohlräume erkennbar, die  $\text{TiO}_2$ -Matrix ist hier porös.

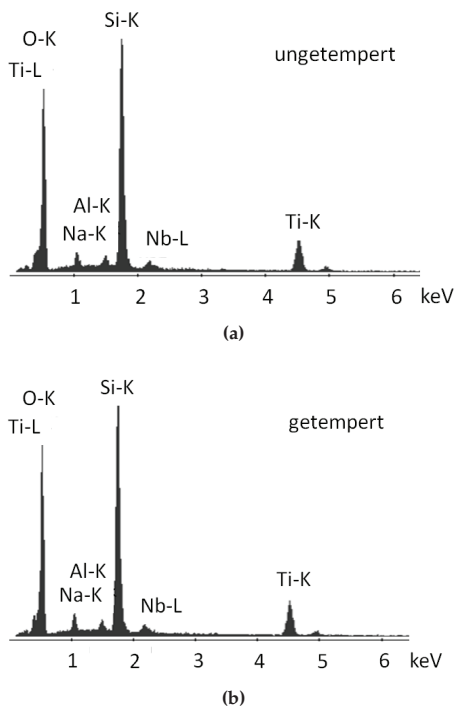
Aufgrund der hohen Temperaturen von ca. 1500°C während der Sinterung des Targetmaterials ist davon auszugehen, dass  $\text{TiO}_2$  in der Phase Rutil im Target vorliegt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen deutlich den großen Abstand der einzelnen Nb-Partikel voneinander. Dies lässt den Schluss zu, dass die für das DC-Sputtern notwendige elektrische Leitfähigkeit des Targets nicht durch die Nb-Partikel bestimmt wird, sondern wahrscheinlich durch reduziertes Titanoxid  $\text{TiO}_{2-x}$  verursacht wird.

Anhand von EDX-Messungen wurde die chemische Zusammensetzung des  $\text{TiO}_2$ :Nb-Targets bestimmt. Der Gewichtsanteil von  $\text{TiO}_2$  beträgt 93,25 wt.-% und von Niob 6,75 wt.-%. Die mittels Wägung bestimmte Dichte dieses  $\text{TiO}_2$ :Nb-Targetmaterials beträgt 3,76 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte des Targets liegt damit deutlich unter den für  $\text{TiO}_2$  bekannten Werten, d.h. für Anatas 3,90 g/cm<sup>3</sup>, für Rutil 4,24 g/cm<sup>3</sup> und für Niob 8,58 g/cm<sup>3</sup> [Mod06].

### 4.1.3 Chemische Zusammensetzung der $\text{TiO}_2$ :Nb-Schichten

Das Verhältnis der Metallatome Ti und Nb einer  $\text{TiO}_2$ :Nb-Schicht, die mit dem untersuchten Target der Dotierkonzentration von 6,75 wt.-% hergestellt wurde, ist vor und nach der thermischen Behandlung mittels EDX untersucht worden (vergleiche Abbildung 4.3). Die Spektren zeigen, dass sich das Verhältnis der Metallatome kaum unterscheidet. Mit dieser Analyse wurde das Verhältnis der Metallatome Ti/Nb mit 94,8/5,2 bei  $\text{TiO}_2$ :Nb-Schichten, die nicht thermisch nachbehandelt wurden bzw. mit 94,4/5,6 bei  $\text{TiO}_2$ :Nb-Schichten, die bei 450°C im Vakuum thermisch nachbehandelt wurden, bestimmt. Aufgrund der geringen Schichtdicke war die Analyse von Sauerstoff nicht möglich. Die Ursache liegt darin, dass bei der notwendigen Beschleunigungsspannung von 10 keV, die charakteristische Röntgenstrahlung des verwendeten Glassubstrates zu stark angeregt wird, was zu einer Störung des Messergebnisses führt. Folglich kann mit dieser Methode keine Aussage zur Stöchiometrie der Schicht getroffen werden. Die Spektren zeigen aber, dass es durch die thermische Nachbehandlung der  $\text{TiO}_2$ :Nb-Schicht zu keiner nennenswerten Änderung des Metallatomverhältnisses Ti/Nb kommt.

Zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in  $\text{TiO}_2$ :Nb wurden Schichten mit hoher und niedriger Dotierkonzentration auf Si-Wafer abgeschieden und die Schichtzusammensetzung mittels GD-OES bestimmt, siehe Tabelle 4.1.  $\text{TiO}_2$ :Nb-Schichten, die von dem niedrig dotierten Target abgeschieden wurden, enthielten eine Nb-Konzentration ( $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ti})$ -Verhältnis) von 1,6 Atomprozent (at.-%) und Schichten, die mit dem höher dotierten Target abgeschiedenen wurden, wiesen eine Nb-Konzentration von 5,7 at.-% auf. Im weiteren Text wird die Dotierkonzentration in Prozent angegeben und bezieht sich immer auf die Zusammensetzung der Schichten in Atomprozent. Die hier untersuchten Schichten wurden ohne zusätzlichen Sauerstoff zum Prozessgas hergestellt und zeigen daher unterstöchiometrische Zusammensetzung und ein nachweisbares Sauerstoff-Defizit.

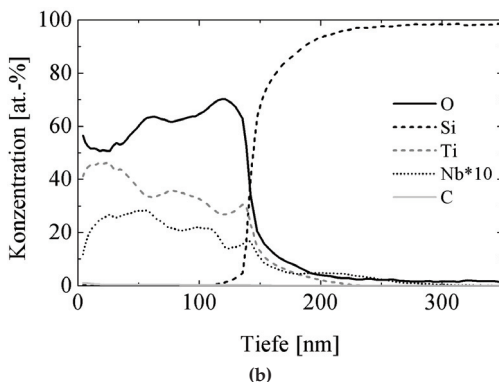
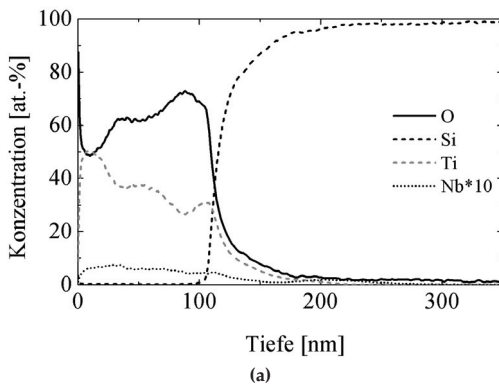


**Abbildung 4.3:** EDX-Spektren einer 150 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, abgeschieden von einem  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target mit einer Nb-Konzentration 6,75 wt.-%; a) nach der Schichtherstellung, das Verhältnis Ti/Nb ist 94,8/5,2; b) nach thermischer Behandlung bei 450°C im Vakuum, das Verhältnis Ti/Nb ist 94,4/5,6.

**Tabelle 4.1:** Chemische Zusammensetzung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf Si-Wafern, die von unterschiedlich dotierten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets abgeschieden wurden:

| $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target | niedrig dotiert | hoch dotiert |
|----------------------------------|-----------------|--------------|
| d [nm]                           | 110             | 140          |
| Anteil Ti [at.-%]                | 38              | 40           |
| Anteil Nb [at.-%]                | 0,6             | 2,4          |
| Anteil O [at.-%]                 | 61,7            | 58,0         |
| Nb/(Nb+Ti) [at.-%]               | 1,6             | 5,7          |

Die Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung der Schichten sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Sie zeigen an der Oberfläche einen niedrigeren Sauerstoffgehalt, der für die Messmethode typisch ist. Sie ist auf das Zünden des Plasmas und die Einstellung des Gleichgewichtes für den Messprozess zurückzuführen. Aus diesem Grund sind die Werte der Konzentrationen bis zu einer Tiefe von ca. 50 nm stark fehlerbehaftet. Für die optimale Bestimmung von Schichtzusammensetzungen mit GD-OES sind Schichtdicken von ca. 500 nm und größer vorteilhafter. Dennoch sieht man den großen Konzentrationsunterschied von Niob infolge der unterschiedlichen Dotierung mit weitgehend konstantem Gehalt über die Schichtdicke.



**Abbildung 4.4:** GD-OES Tiefenprofile von hoch und niedrig dotierten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf Si-Wafern;  
a) niedrig dotiert mit einer Niob-Konzentration von 1,6%; b) hoch dotiert mit einer Niob-Konzentration von 5,7%.

---

### **Zusammenfassung**

Das untersuchte  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target weist eine deutlich poröse  $\text{TiO}_2$ -Matrix mit Hohlräumen und Poren auf. Bei der Targetmatrix handelt es sich um eine Mischoxid-Matrix aus  $\text{TiO}_2$  mit eingebettetem Nb.

Die Partikelgröße von  $\text{TiO}_2$  liegt bei  $(1 \dots 2) \mu\text{m}$ , von Nb bei  $(100 \dots 150) \mu\text{m}$ . Bei der thermischen Behandlung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten ändert sich das Metalatomverhältnis  $\text{Ti/Nb}$  nicht wesentlich. Der Anteil Niob für Schichten, die vom hochdotierten Target abgeschieden wurden beträgt 5,7% und für Schichten, die von einem niedrig dotierten Target abgeschieden wurden, 1,6%.

## 4.2 Sputtern von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurden durch DC-Sputtern und PMS vom oxidischen Target bei verschiedenen Prozessdrücken im Bereich (1,5 ... 8)  $\mu\text{bar}$  abgeschieden. Im Rahmen der Untersuchungen wurde bei den Versuchen auch Sauerstoff als zusätzliches Prozessgas verwendet. Es wurden  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten im Bereich von (80 ... 200) nm abgeschieden. Die elektrischen Eigenschaften werden durch den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$ , eine von der Schichtdicke unabhängige Größe, angegeben. Die optischen Eigenschaften werden durch den Extinktionskoeffizienten  $k$  bei einer Wellenlänge von 550 nm charakterisiert. Die elektronischen Eigenschaften wie die Ladungsträgerkonzentration  $N$  und -beweglichkeit  $\mu$  werden separat im Abschnitt 4.4 betrachtet.

### 4.2.1 Allgemeine Prozesseigenschaften

Grundlegende Parameter für den Prozess zur Untersuchung von Beschichtungsrate, Schichtdickenhomogenität und Homogenität des spezifischen elektrischen Widerstandes auf großer Fläche sind in Tabelle 4.2 angegeben.

**Tabelle 4.2:** Parameter der Schichtabscheidung zur Untersuchung von Prozesseigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ :

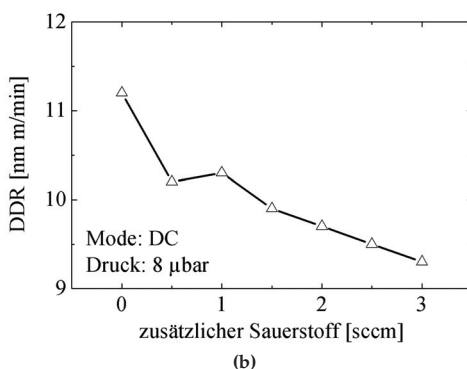
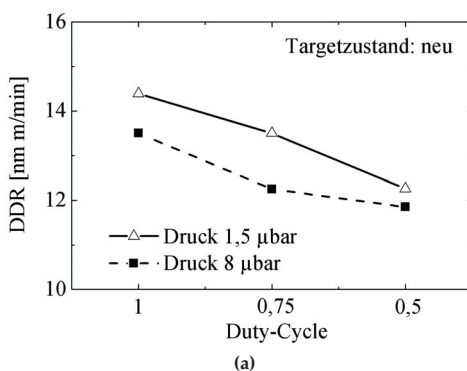
| $c_{Nb}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode                 | $\dot{V}_{O_2}$ [sccm] |
|--------------|---------------------------|----------------------|------------------------|
| 5,7          | 1,5 und 8                 | DC                   | (0 ... 3)              |
| 5,7          | 1,5 und 8                 | PMS, Duty-Cycle 0,75 | (0 ... 3)              |
| 5,7          | 1,5 und 8                 | PMS, Duty-Cycle 0,5  | (0 ... 3)              |

### Die Beschichtungsrate

Die Beschichtungsrate für Sputterprozesse ist abhängig vom gewählten Duty-Cycle, vom Prozessdruck und von zusätzlich verwendeten Sauerstoff im Prozessgas (Abbildung 4.5).

Die Beschichtungsrate ist für niedrigere Prozessdrücke erwartungsgemäß höher. Die maximale Rate im DC-Betrieb beträgt 14,5  $\text{nm}\times\text{m}/\text{min}$ . Sie sinkt auf 13,5  $\text{nm}\times\text{m}/\text{min}$  bei einem Druck von 8  $\mu\text{bar}$ . Mit sinkendem Duty-Cycle sinkt auch die Beschichtungsrate. Ursachen hierfür werden ausführlich im Abschnitt 4.2.2.3 diskutiert. Die Zugabe von Sauerstoff führt ebenfalls zu Abnahme der Beschichtungsrate. Die Rate ist vergleichbar mit der Beschichtungsrate von undotiertem  $\text{TiO}_2$ , welches vom oxidischen Target abgeschieden wurde (vergleiche mit Tabelle 2.10).



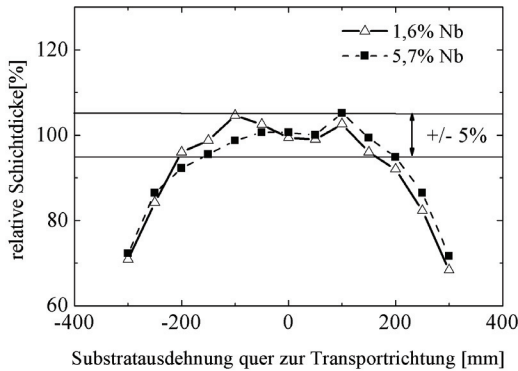


**Abbildung 4.5:** Verhalten der dynamischen Beschichtungsrate in Abhängigkeit vom

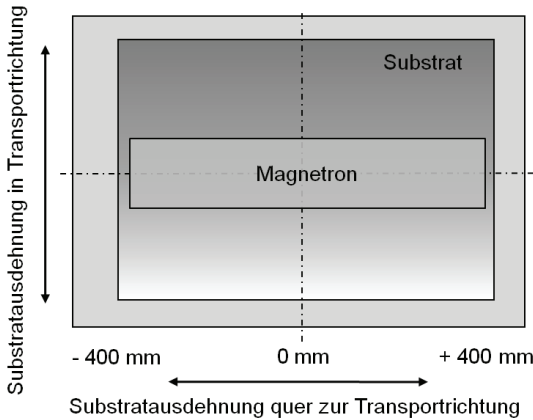
a) gewählten Duty-Cycle bei 1,5 µbar und 8 µbar, b) zusätzlich verwendetem Sauerstofffluss.

## Homogenität der Schichtdicke

Die Homogenität der Schichtdicke ist für einen Beschichtungsprozess von grundlegender Bedeutung, insbesondere wenn Großflächenbeschichtung angestrebt wird. Für den Sputterprozess wird die Schichtdickenhomogenität durch die Symmetrie des Magnetfeldes des Magnetrons, die Anordnung der Vakuumpumpen, die Art und Weise des Einlasses für die Prozessgase, die Regelung des Prozessdruckes und den Target-Substrat-Abstand bestimmt. Auch Randbegrenzungen durch Blenden wirken sich aus. Abbildung 4.6 zeigt die Schichtdickenverteilung, die durch das 750 mm lange Target mit der Magnet-Anordnung erhalten wird.



(a)



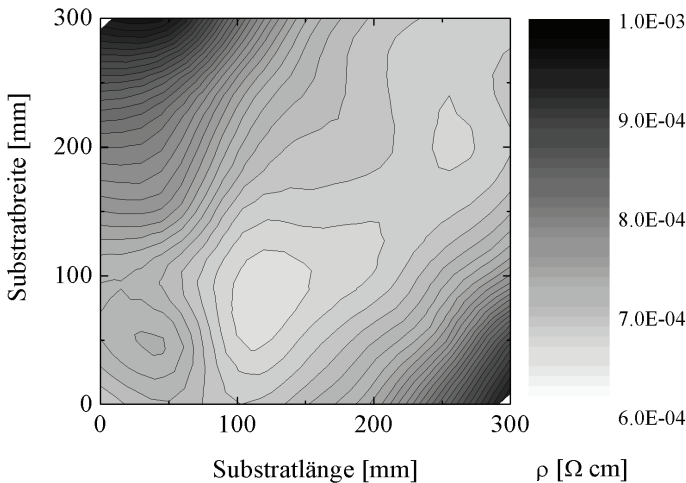
(b)

**Abbildung 4.6:** Schichtdickenverteilung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, abgeschieden von 750 mm langen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets mit unterschiedlichen Nb-Konzentrationen; homogener Bereich ca. 370 mm  $\pm$  5%; 0 mm Targetlänge entspricht hier der Targetmitte.

Zur Realisierung der größten möglichen Beschichtungsrate wurde in diesem Versuch die Magnetronanordnung ohne Randbegrenzungen durch Blenden zur Optimierung der Schichtdickenhomogenität verwendet. Auf einem 370 mm breiten Bereich des Substrates wird eine Schichtdickenhomogenität von  $\pm$  5% erreicht. Mithilfe zusätzlicher geeignet geformter Blenden für das gleiche Magnetron kann der Homogenitätsbereich von  $\pm$  5% auf 600 mm erhöht werden. Dies führt jedoch zu deutlichen Einbußen bei der Beschichtungsrate.

## Homogenität des spezifischen elektrischen Widerstandes auf großer Fläche

Die homogene Schichtdickenverteilung auf großer Fläche ist wichtige Voraussetzung für die Homogenität der elektrischen Eigenschaften. Mit der verwendeten Magnetronanordnung ist die Fläche für eine homogene Beschichtung mit  $\pm 5\%$  auf  $(370 \times 1200) \text{ mm}^2$  möglich. Der Flächenwiderstand der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten hängt nicht nur von der Schichtdicke ab, sondern auch von der Homogenität der Temperatur während der thermischen Behandlung. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft die Homogenität des spezifischen elektrischen Widerstandes für eine Substratfläche von  $(300 \times 300) \text{ mm}^2$ .



**Abbildung 4.7:** Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes einer  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht auf einer Fläche von  $(300 \times 300) \text{ mm}^2$ ; Schichtdicke 92 nm, thermische Nachbehandlung bei  $450^\circ\text{C}$  im Vakuum,  $k = 0,02$ ,  $T_{VIS} = 74,8\%$ , Substratmaterial: Borofloat 33.

Diese Schicht wurde mit einer Schichtdicke von 92 nm vom hochdotierten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Target bei einem Druck von  $8 \mu\text{bar}$  und einem zusätzlichen Sauerstoff zum Gesamtfluss von 1 sccm abgeschieden. Die Schicht wurde nach der Schichtabscheidung unter Standardbedingungen thermisch behandelt, das bedeutet die thermische Behandlung in der gleichen Durchlauf-Anlage bei  $450^\circ\text{C}$ , 15 min Haltezeit im Hochvakuum. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt auf der untersuchten Fläche im Mittel  $7,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  mit einer Mittelwertabweichung von 7%. Der minimale Widerstand der Schicht beträgt  $6,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , der maximale spezifische elektrische Widerstand ist  $9,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Für diese Schicht beträgt

der Extinktionskoeffizient bei 550 nm im Mittel 0,02. Diese Schicht weist eine Transmission  $T_{VIS}$  von 74,8% auf (berechnet nach DIN 5033).

### **Zusammenfassung**

Die zum DC-Sputtern notwendige elektrische Leitfähigkeit des Targets wird durch eine Abweichung zur Stöchiometrie und nicht durch die Dotierung des Targets erreicht. Die Beschichtungsrate bei Abscheidung vom dotierten Target entspricht derjenigen bei der Beschichtung vom undotierten Target. Die homogene Beschichtung ist auf großen Flächen möglich. Ohne Randbegrenzungen durch Blenden wurde auf einem Substrat von  $(300 \times 300) \text{ mm}^2$  eine Abweichung des Mittelwertes des spezifischen elektrischen Widerstandes von 7% bei guten optischen Eigenschaften festgestellt.

## 4.2.2 Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf die Eigenschaften von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten

Zur Untersuchung des Einflusses ausgewählter Prozessparameter auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurden die optischen Eigenschaften durch die Angabe des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm Wellenlänge und die elektrischen Eigenschaften durch die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes untersucht.

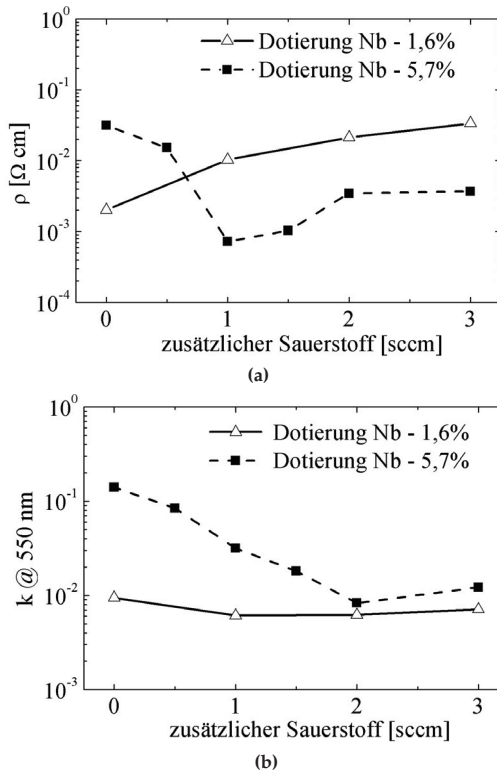
### 4.2.2.1 Die Dotierung des Targets und zusätzlicher Sauerstoff im Prozessgas

Vergleichend wurden für zwei Dotierkonzentrationen von Niob im  $\text{TiO}_2$ -Target der spezifische elektrische Widerstand und der Extinktionskoeffizient untersucht. Als weiterer Prozessparameter wird in diesen Versuchen der Anteil von Sauerstoff im Prozessgas im Bereich (0 ...3) sccm variiert. Die Schichten wurden mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Parametern hergestellt. Die Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Schichten wurden an thermisch nachbehandelten Schichten gemessen (vergleiche Abbildung 4.8).

**Tabelle 4.3:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses der Dotierkonzentration und des zusätzlichen Sauerstoffs auf die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|------|--|-------------------------------|
| 1,6                 | 8                         | DC   | 450  | (0 ... 3)                     |
| 5,7                 | 8                         | DC   | 450  | (0 ... 3)                     |

Bei niedriger Nb-Konzentration von 1,6% steigt der spezifische elektrische Widerstand bei Erhöhung des Sauerstoffs im Prozessgas von  $2,0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  bis in den  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ -Bereich kontinuierlich an. Für Schichten, die bei höherer Nb-Konzentration von 5,7% abgeschieden wurden, zeigt der spezifische elektrische Widerstand einen anderen Kurvenverlauf. Die Sauerstoffzugabe führt zunächst zu einer Reduzierung des Widerstandes auf  $7,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  bei einem Sauerstofffluss von 1 sccm und bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffflusses zu einem Wiederanstieg des Widerstandes in die Größenordnung  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Ein ähnliches Verhalten ist aus eigenen Untersuchungen von ITO-Schichten bekannt, die mit unterschiedlichen Anteilen von zusätzlichem Sauerstoff hergestellt wurden. Die Ursachen dieses Widerstandsverhaltens werden im Abschnitt 4.6 ausführlicher diskutiert. Der Extinktionskoeffizient (vergleiche Abbildung 4.8b) korreliert ebenfalls mit der Konzentration von Nb im Target. Je höher die Konzentration an Nb ist, umso höher ist der Extinktionskoeffizient. Der Extinktionskoeffizient nimmt durch die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas während der Schichtabscheidung ab.

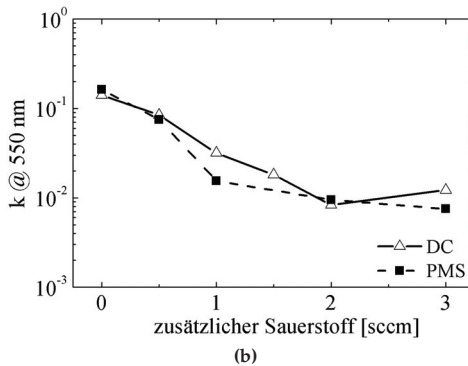
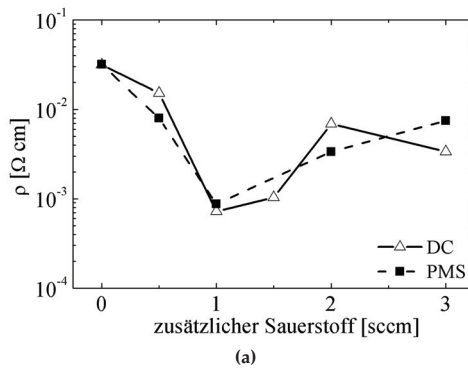


**Abbildung 4.8:** Einfluss der Dotierkonzentration auf die Eigenschaften von (72 ... 95) nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  bei Variation des Sauerstoffflusses im Prozessgas; a) spezifischer elektrischer Widerstand; b) Extinktionskoeffizient bei 550 nm; Die Schichten wurden bei 450°C unter Standardbedingungen thermisch nachbehandelt.

Der Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff zum Prozessgas wurde für DC- und PMS-Einspeisung vergleichend untersucht. Es wurden Schichten mit den in Tabelle 4.4 angegebenen Beschichtungsparametern hergestellt. Die Schichtdicke betrug ca. 85 nm. Alle Versuche wurden mit der hohen Dotierkonzentration durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt die an diesen Schichten gemessenen elektrischen und optischen Eigenschaften.

**Tabelle 4.4:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses der Menge an zusätzlichem Sauerstoff im Prozessgas und der Art der Energieeinspeisung auf  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ :

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode                 | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|----------------------|--|-------------------------------|
| 5,7                 | 8                         | DC                   | 450  | (0 ... 3)                     |
| 5,7                 | 8                         | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 450  | (0 ... 3)                     |



**Abbildung 4.9:** Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, abgeschieden durch DC-Sputtern und PMS; a) spezifischer elektrischer Widerstand; b) Extinktionskoeffizient bei 550 nm; Die Schichten wurden bei  $450^{\circ}\text{C}$  unter Standardbedingungen thermisch nachbehandelt.

Beim PMS ergeben sich sowohl für die Absolutwerte als auch für die Abhängigkeit vom Sauerstoff gute Übereinstimmungen mit den Werten, die bei DC-gesputterten Schichten erzielt wurden. DC-gesputterte Schichten zeigen tendenziell niedrigere Widerstände. Der Extinktionskoeffizient liegt für Schichten, die ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden wurden, bei ca. 0,15 unabhängig vom Sputter-Mode. Die Zugabe von Sauerstoff führt zu monotoner Abnahme des Extinktionskoeffizienten. Bemerkenswert ist, dass die mit PMS hergestellten Schichten einen um etwa den Faktor zwei geringeren Extinktionskoeffizienten aufweisen. Der Extinktionskoeffizient ist z.B. für eine Sauerstoffzugabe von 1 sccm 0,032, wenn die Sputterenergie als Gleichstrom eingespeist wird, und 0,016, wenn gepulst eingespeist wird.

### **Zusammenfassung**

Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten korreliert mit der Dotierkonzentration von Nb im Target.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die vom Target mit der hohen Dotierkonzentration von Nb von 5,7% unter Zugabe geringer Mengen Sauerstoffs zum Prozessgas abgeschieden wurden, zeigen den niedrigsten spezifischen elektrischen Widerstand. Die Extinktionskoeffizienten der Schichten sind hier jedoch deutlich höher als bei Schichten, die vom niedrig dotierten Target abgeschieden wurden. Zunehmender Sauerstoff reduziert den Extinktionskoeffizienten und führt offensichtlich zu Schichten, die der Stöchiometrie des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  näher liegen.

Beim Übergang vom DC-Sputtern zum PMS wird kein markanter Einfluss auf den spezifischen elektrischen Widerstand nachgewiesen. Für den Extinktionskoeffizienten wirkt sich das PMS tendenziell erniedrigend innerhalb eines Faktor zwei aus.

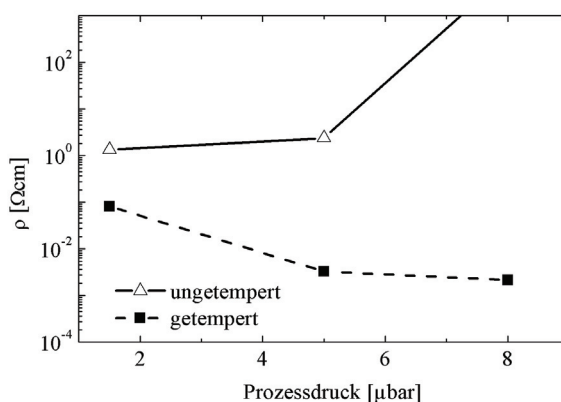


#### 4.2.2.2 Der Prozessdruck

In diesem Abschnitt werden Schichten, die bei unterschiedlichem Prozessdruck hergestellt wurden, untersucht. Die Schichten wurden unter den in Tabelle 4.5 dargestellten Bedingungen hergestellt. Der Druck wurde in den Stufen 1,5  $\mu\text{bar}$ , 5  $\mu\text{bar}$  und 8  $\mu\text{bar}$  variiert. Die Eigenschaften wurden an ungetemperten und getemperten Schichten untersucht. Die Wärmebehandlung fand bei 360°C im Vakuum statt. Abbildung 4.10 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand der ca. 150 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten vor und nach der thermischen Behandlung.

**Tabelle 4.5:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses des Prozessdrucks auf  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode | $T_{\text{Temper}}$ [°C] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|------|--------------------------|-------------------------------|
| 5,7                 | 1,5                       | DC   | 360                      | 0                             |
| 5,7                 | 5                         | DC   | 360                      | 0                             |
| 5,7                 | 8                         | DC   | 360                      | 0                             |

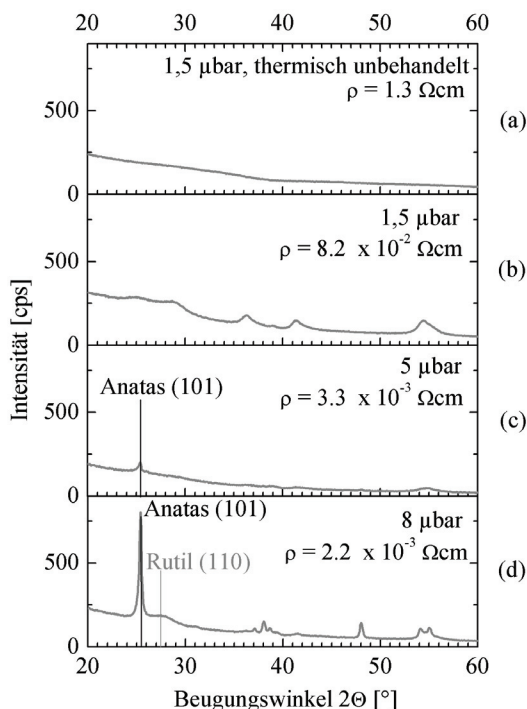


**Abbildung 4.10:** Einfluss des Prozessdruckes auf den spezifischen elektrischen Widerstand für ungetemperte und getemperte  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten.

Das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes zeigt den starken Einfluss des Prozessdruckes auf die Bildung der Struktur von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . Die thermisch unbehandelten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten zeigen nach der Beschichtung einen spezifischen elektrischen Widerstand größer als 1  $\Omega\text{cm}$ . Die bei einem Sputterdruck von 1,5  $\mu\text{bar}$  abgeschiedenen Schichten weisen hier die geringsten Widerstände auf.

Schichten, die bei 8  $\mu\text{bar}$  abgeschieden wurden, zeigen keine nachweisbare elektrische Leitfähigkeit. Nach der thermischen Behandlung zeigen alle Schichten eine deutliche elektrische Leitfähigkeit. Überraschenderweise zeigen die bei 8  $\mu\text{bar}$  abgeschiedenen Schichten nach der thermischen Behandlung die niedrigsten Widerstände im unteren  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ -Bereich. Schichten, die bei 1,5  $\mu\text{bar}$  abgeschieden wurden, sind schlechter leitfähig.

Um die Ursachen aufzuklären und einen Zusammenhang zur Struktur der Schichten herzustellen, wurden die Schichten zunächst lichtmikroskopisch untersucht. Die Auflösung reichte nicht aus, um klare Zusammenhänge herzustellen. Deswegen wurden XRD-Spektren der Schichten herangezogen. Abbildung 4.11 zeigt XRD-Diagramme der untersuchten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten.



**Abbildung 4.11:** XRD-Spektren für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Prozessdrücken, und anschließender thermischer Behandlung bei  $360^\circ\text{C}$  im Vakuum.

Die Teilabbildung 4.11a zeigt eine nichtkristalline  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, die bei 1,5  $\mu\text{bar}$  abgeschieden und nicht thermisch nachbehandelt wurde. Es ist keine kristalline oder teilkristalline Struktur erkennbar. Nach der thermischen Behandlung dieser Schicht bei 360°C im Vakuum (Abbildung 4.11b), kann ebenfalls noch keine eindeutige Kristallinität nachgewiesen werden. Die qualitative Phasenanalyse ergibt Beugungsreflexe für Anatas (101) und Rutil (110), die nur sehr schwach ausgeprägt sind. Dies weist auf sehr kleine Kristallite und/ oder teilkristalline Struktur hin. Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, die bei einem Prozessdruck von 5  $\mu\text{bar}$  abgeschieden wurde (siehe Abbildung 4.11c), zeigt nach dem Tempern einen leicht ausgeprägten Anatas-Peak (101). Es handelt sich hier um reines Anatas. Rutil ist nicht nachweisbar. Die geringe Peak-Intensität des (101)-Reflexes weist auf eine Gefügestruktur mit kleinen Kristalliten hin. Die bei 8  $\mu\text{bar}$  abgeschiedene  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht (vergleiche Abbildung 4.11d), zeigt nach dem Tempern einen deutlichen (101)-Reflex. Es ist zusätzlich ein schwach ausgeprägter Rutil-Peak (110) erkennbar. Die Peakintensität des Anatas ist hier deutlich höher im Vergleich zu der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, die bei 5  $\mu\text{bar}$  abgeschiedenen wurde. Dies weist auf eine weitere Vergrößerung der Kristallite hin.

## Zusammenfassung

$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die bei niedrigem Prozessdruck abgeschieden werden, zeigen keine deutlich ausgeprägte kristalline Struktur. Anatas und Rutil-Peaks sind nur schwach erkennbar. Bei Erhöhung des Sputterdruckes nehmen die Kristallinität der Schichten und die Bildung von Anatas zu. Anatas mit den größten Kristalliten wird gebildet, wenn die Schichten bei einem hohen Prozessdruck von 8  $\mu\text{bar}$  abgeschieden und getempert werden. Der gewählte Prozessdruck während der Schichtabscheidung wirkt so auf die Strukturbildung und damit auch auf die elektrischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Anteil Anatas zu.

### 4.2.2.3 Der Duty-Cycle

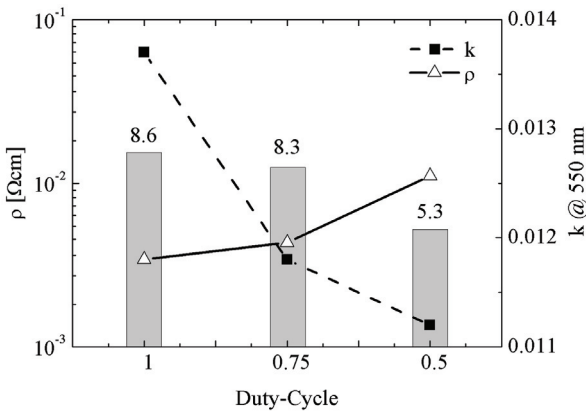
Eine weitere Untersuchung galt dem Einfluss des Duty-Cycles bei gepulster Energieeinspeisung auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. In Tabelle 4.6 sind die Parameter für die Herstellung der Schichten zusammengefasst.

In Abbildung 4.12 sind die Einflüsse des Sputtermodes auf den spezifischen elektrischen Widerstand, den Extinktionskoeffizienten und die Beschichtungsrate dargestellt. Die Verringerung des Duty-Cycles, das bedeutet die Verkürzung der Puls-on-Zeit, führt zur Abnahme der Beschichtungsrate. Für die Abnahme der Beschichtungsrate mit sinkendem Duty-Cycle gibt es eine Ursache. Das Zünden des Plasmas dauert bis zum Erreichen der Brennspannung und des Sättigungsstromes einige Mikrosekunden. Während dieser Zeit werden Ladungsträger des Plasmas generiert und dadurch weniger Teilchen gesputtert. Durch die zeitliche

Verkürzung der Puls-on-Zeit mit sinkendem Duty-Cycle erhöht sich der zeitliche Anteil des Zündvorganges.

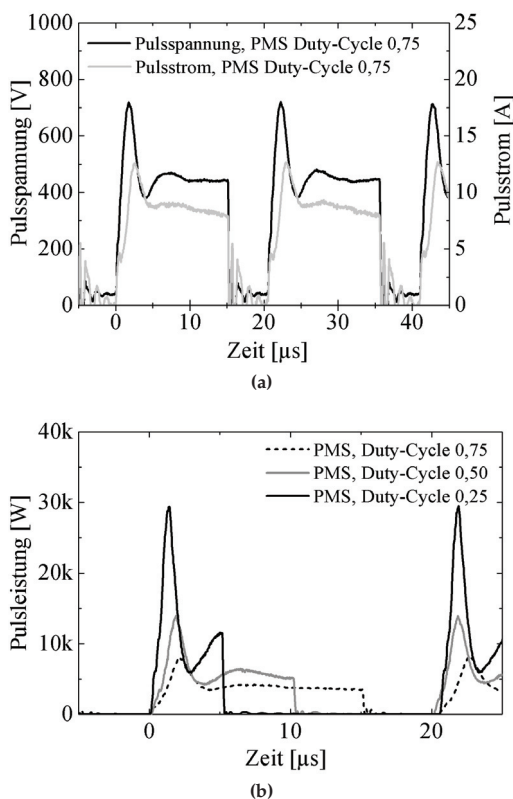
**Tabelle 4.6:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses des Duty-Cycles auf  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode                 | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|----------------------|--|-------------------------------|
| 5,7                 | 8                         | DC                   | 450  | 3                             |
| 5,7                 | 8                         | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 450  | 3                             |
| 5,7                 | 8                         | PMS, Duty-Cycle 0,5  | 450  | 3                             |



**Abbildung 4.12:** Einfluss des Duty-Cycles beim Puls-Magnetron-Sputtern auf den spezifischen elektrischen Widerstand, den Extinktionskoeffizienten und die Beschichtungsrate der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten; Dotierkonzentration Niob 5,7%; Die Schichten wurden vom hochdotierten Target bei einem Druck von 8  $\mu\text{bar}$  mit 3 sccm Sauerstoff abgeschieden und unter Standardbedingungen getempert. Die Beschichtungsdaten sind angegeben in  $[\text{nm} \times \text{m}/\text{min}]$  (siehe grüne Balken).

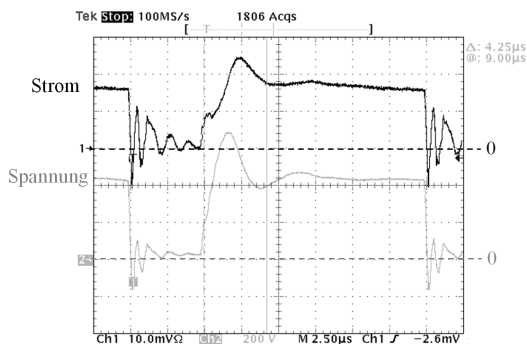
Die zeitliche Abhängigkeit des Überschwingens der Spannung und des verzögerten Stromanstieges während des Zündens des Pulses zeigt Abbildung 4.13a. Der Zündvorgang für das  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Plasma bei einem Duty-Cycle von 0,75 dauert 4,25  $\mu\text{s}$  (siehe Abbildung 4.14). Das Zünden des Plasmas ist materialspezifisch. Vergleicht man das Zündverhalten des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Plasmas zum Beispiel mit dem des ITO-Plasmas gemäß Abbildung 2.17, so zeigt das  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Plasma einen zeitlich verzögerten Stromanstieg, d.h. ein „Hinterherhinken“ des Stromanstieges hinter der Spannung.



**Abbildung 4.13:** Gemessener Strom- und Spannungsverlauf eines Pulses bei eingespeister DC-Leistung von 3 kW;

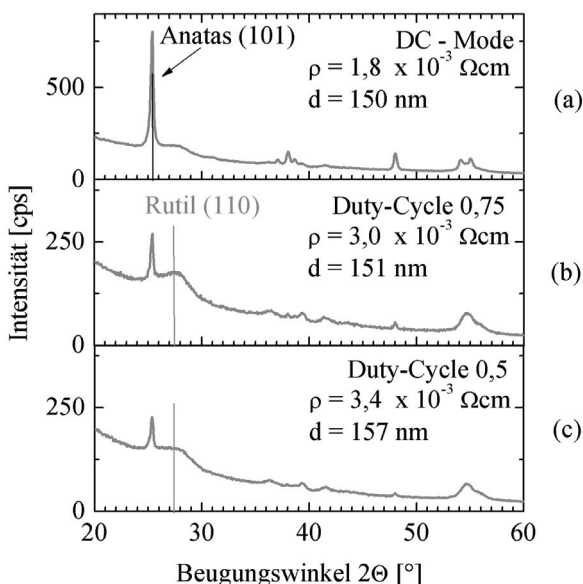
a) Strom- und Spannungsverlauf bei einem Duty-Cycle von 0,75; b) aus Strom und Spannung berechnete Pulsleistung in Abhängigkeit vom eingestellten Duty-Cycle.

Abbildung 4.13b zeigt den deutlichen Anstieg der Leistung im Peakmaximum bei sinkendem Duty-Cycle. Allgemein erfolgt eine Erhöhung der Leistungsdichte im Puls mit verkürzter Puls-on-Zeit. Dadurch wird die kinetische Energie der im Sputterprozess beteiligten Teilchen erhöht. Das Ionenbombardement, darunter auch durch einen Anteil hochenergetischer Sauerstoffionen, auf das Substrat steigt. Dies führt zu einer zusätzlichen Substraterwärmung und beeinflusst das Kristallisationsverhalten der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten [Gl606].



**Abbildung 4.14:** Verlauf von Strom und Spannung eines Pulses des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Plasmas bei eingespeister DC-Leistung von 3 kW und eigestelltem Duty-Cycle von 0,75; die schwarze Kurve stellt den Strom (10 A/div.), die grüne Kurve stellt die Spannung dar (200 V/div.), eingestellter Sputterdruck 8  $\mu\text{bar}$ .

In Abbildung 4.15 sind XRD-Diagramme von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten dargestellt, die bei verschiedenen Duty-Cycles abgeschieden und anschließend bei  $360^\circ\text{C}$  im Vakuum thermisch behandelt wurden. Die Schichtdicke der untersuchten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten liegt bei ca. 150 nm. Die DC-gesputterte Schicht in Abbildung 4.15a, zeigt eine hohe (101)-Peakintensität für Anatas. Rutil lässt sich nicht eindeutig nachweisen. Mit sinkendem Duty-Cycle nimmt die Kristallinität ab (siehe Abbildung 4.15b und c), die Anatas-(101)-Peakintensität nimmt ab, der (110)-Peak des Rutil dagegen zunimmt. Der spezifische elektrische Widerstand nimmt mit sinkendem Duty-Cycle zu. Er wird durch den hochenergetischen Teilchenbeschuss während des Schichtwachstums beeinflusst. Schnelle negative Sauerstoff-Ionen, Ionen und hochenergetische Neutralteilchen treffen mit hoher Teilchenenergie auf die Substrat- und Schichtoberfläche auf. Durch den Teilchenbeschuss werden Sauerstoffleerstellen und Kristallisationskeime erzeugt. Die Sauerstoffleerstellen führen zur Unterstöchiometrie [KM86]. An ihnen können die Ladungsträger rekombinieren. Dieses Verhalten wurde auch bei Untersuchungen zu ITO gefunden. Durch die Zunahme der Teilchenenergie im Plasma und am Substrat sowie die Erhöhung des Ionisierungsgrades bei kleinerem Duty-Cycle können sich in den nichtkristallinen Schichten mehr Rutil-Keime bilden, die bei der thermischen Nachbehandlung schon bei relativ niedrigen Temperaturen von  $360^\circ\text{C}$  zu Rutil wachsen [LHM94], [Mer11]. Des Weiteren wird durch die Verringerung des Duty-Cycles die Dichte der Schicht erhöht. Die Dichte beeinflusst die Übergangstemperatur von nichtkristallinen zu kristallinen Schichten. In dichteren Schichten können nur die Atompositionen während der Kristallisation neu geordnet werden. Es können keine Transportvorgänge stattfinden. Im Gegensatz dazu kann bei Schichten mit geringerer Dichte auch ein Transport von Material durch Diffusion erfolgen [BK03].



**Abbildung 4.15:** Struktur von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, abgeschieden mit verschiedenen Sputter-Modi, nach thermischer Behandlung bei  $360^\circ\text{C}$  im Vakuum; a) DC-gesputtert; b) gepulst gesputtert mit einem Duty-Cycle von 0,75; c) gepulst gesputtert mit einem Duty-Cycle von 0,5.

Die Ergebnisse der Untersuchung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten bei Variation des Duty-Cycles stehen in Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen von reinen  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit PMS abgeschieden wurden [TK00], [FKGF10]. Hier wurde bei der Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit Puls-Magnetron-Sputtern im Vergleich zum DC-Sputtern ein höherer Anteil Rutil bei deutlich niedrigerer Substrattemperatur nachgewiesen.

### Zusammenfassung

Mit Verkürzung des Duty-Cycles steigt der spezifische elektrische Widerstand aufgrund der Zunahme des Anteils Rutil in den  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. Durch die Zunahme des Anteils Rutil nimmt der Extinktionskoeffizient der Schichten ab, die Schichten werden absorptionsärmer. Die Beschichtungsrate nimmt prozessbedingt mit sinkenden Duty-Cycle ab.

### 4.3 Optische Eigenschaften der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten

Während im Abschnitt 4.2.2 die optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten anhand des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm untersucht wurden, sollen nun die Transmission und Reflexion im VIS an ausgewählten Schichten in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration und der Schichtdicke untersucht werden. Die optischen Eigenschaften im infraroten Spektralbereich (IR) stehen in engem Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften und werden deshalb in Abschnitt 4.4 untersucht.

#### 4.3.1 Problematik der Bestimmung der optischen Eigenschaften

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften wurden Spektren im sichtbaren und nahem UV-Bereich (UV/VIS) untersucht. Für ein homogenes optisches Medium können Brechungsindex und Extinktionskoeffizient aus den Transmissions- und Reflexionsspektren berechnet werden. Aus den Transmissions- und Reflexionsspektren werden die Transmission  $T_{\text{VIS}}$  und die Reflexion  $R_{\text{VIS}}$  nach DIN 5033 als Maß für die Transmission und Reflexion im sichtbaren Spektralbereich bestimmt. Die Angabe von  $T_{\text{VIS}}$  und  $R_{\text{VIS}}$  ist abhängig von der Schichtdicke. Für homogene Medien können leicht Fitparameter für die Drude-Oszillator-Modellfunktion gefunden und Brechungsindex und Extinktionskoeffizient berechnet werden. Berechnungen an den hier untersuchten Schichten erwiesen sich erwartungsgemäß als problematisch. Für die Kurvenanpassung der Spektren wurde eine kombinierte Drude-Oszillator-Modellfunktion verwendet. Für dünne Schichten bis 150 nm war die Kurvenanpassung mit einem Drude-Term und einem Oszillator-Term gut realisierbar. Bei der Untersuchung dicker Schichten im Bereich (250 ... 500) nm war mit diesem Modell keine Kurvenanpassung möglich. Auch durch die Verwendung eines weiteren Oszillators zur Optimierung der Fit-Methode gelang es nicht, eine hinreichend gute Kurvenanpassung zu erreichen. Das muss Inhomogenitäten und/ oder Gradienten in der Schicht zugeschrieben werden.

Die Inhomogenitäten in dicken Schichten sind auf das Beschichtungsregime und die thermische Nachbehandlung zurückzuführen. Zur Realisierung von dicken Schichten muss der Carrier mit dem Substrat bei der angegebenen Beschichtungsrate mit sehr geringer Substratgeschwindigkeit das Magnetron passieren. Für eine Schichtdicke um 500 nm müsste die Substratgeschwindigkeit kleiner als 0,04 m/min betragen. Diese Forderung kann die Versuchsanlage nicht erfüllen. Deshalb musste für Schichten größer als 250 nm mehr als ein Durchlauf für die Schichtabscheidung gewählt werden. Die Unterbrechung führt in jedem Fall zur Störung des Kristallwachstums und neuer Keimbildung. Zudem ist bei kleinen Geschwindigkeiten der Wärmeeintrag in das Substrat deutlich höher, wodurch sich ein Gradient in der Schicht ausbildet und die Keimbildung von primären kristallinen Phasen beeinflusst wird. Das Aufheizverhalten bei der thermischen Behandlung von Schichten unterschiedlicher Dicke weist ebenfalls Unterschiede



auf, was sich im Kristallisationsverhalten niederschlägt.

Für dünne Schichten wurden Brechungsindex und Extinktionskoeffizient unter Verwendung der Simulationssoftware *Code* bestimmt, für dicke Schichten ab 250 nm musste darauf verzichtet werden. Die direkte Berechnung von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient aus den optischen Spektren wurde deshalb nicht in Erwägung gezogen, da die Inhomogenitäten der Schicht nicht berücksichtigt werden können. Die angegebenen Transmissionswerte beziehen sich auf das Gesamtsystem aus Substrat und Schicht. Dagegen können für Brechungsindex und Extinktionskoeffizient die für die Schicht zutreffenden Werte angegeben werden, hier wurde der Einfluss des Substrates berücksichtigt. Die Absorption wurde aus den Transmissions- und Reflexionswerten für alle Schichten berechnet.

### 4.3.2 Einfluss der Dotierkonzentration

Für eine Schichtdicke von (65 ... 75) nm sind die Spektren in Tabelle 4.7 dargestellt. Dabei wurden die Dotierung und der Sauerstofffluss während der Beschichtung als Parameter gewählt. Die Messkurven beziehen sich auf unter Standardbedingungen thermisch behandelte Schichten.

Die Spektren wurden nicht geglättet und zeigen, verursacht durch den Detektor- und Gitterwechsel am Spektrometer bei einer Wellenlänge von 860 nm, eine für die Spektren charakteristische Schwingung. Zum Vergleich sind jeweils auch die Spektren des unbeschichteten Borofloat-Substrates dargestellt.

Die Schichten, die mit niedriger Dotierkonzentration hergestellt wurden, zeigen eine niedrigere Absorption als bei hoher Dotierung. Die Absorption wird durch Sauerstoffzugabe reduziert. Auch bei den hoch dotierten Schichten nimmt die Absorption mit steigendem Sauerstofffluss während der Beschichtung ab. Die Spektren der Schichten mit hoher Dotierkonzentration zeigen deutlich mehr Absorption. Auch hier nimmt die Absorption mit steigendem Sauerstofffluss ab.

### Zusammenfassung

Die Schichten weisen eine hohe Transmission bis zur IR-Grenze des untersuchten Bereiches auf. Die Absorption ist bei niedriger Dotierung geringer als bei hoher Dotierung. Durch Sauerstoffzugabe während der Beschichtung lässt sich, insbesondere bei hoher Dotierung, die Absorption deutlich reduzieren. Die Absorption wird erklärt durch den Sauerstoffdefizit in den Schichten, der während des Sputterprozesses entsteht. In Übereinstimmung damit ist der Einfluss vom Sauerstoffdefizit auf die Absorption bei hochdotierten Schichten größer.

### 4.3.3 Einfluss der Schichtdicke

An (92 ... 480) nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurde der Einfluss der Schichtdicke auf die optischen Eigenschaften untersucht. In Tabelle 4.8 sind die Parameter der Beschichtung und Wärmebehandlung aufgeführt. Der Sauerstofffluss wurde so

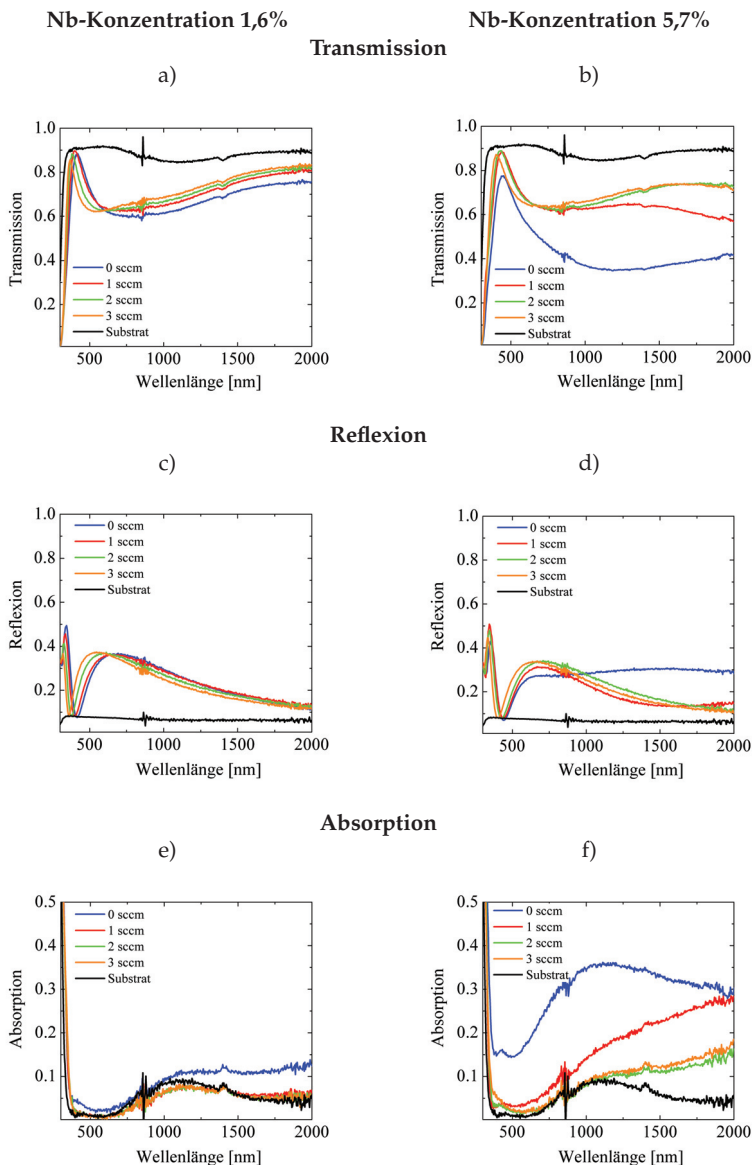
eingestellt, dass für jede Schichtdicke das Minimum des spezifischen elektrischen Widerstandes erreicht wird.

**Tabelle 4.8:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die optischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|------|--|-------------------------------|
| 5,7                 | 8                         | DC   | 450  | (1 ... 2)                     |

Tabelle 4.9 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse von Transmission und Reflexion im sichtbaren Spektralbereich, den Brechungsindex und den Extinktionskoeffizienten für 550 nm sowie ergänzend den verwendeten Sauerstofffluss und den spezifischen elektrischen Widerstand von unterschiedlich dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. Es wurden die Schichten ausgewählt, die die höchste Leitfähigkeit im untersuchten Schichtdickenbereich aufweisen. Zu Vergleichszwecken sind die optischen Eigenschaften einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten 150 nm dicken DC-gesputterten ITO-Schicht aufgeführt. Abbildung 4.16 zeigt die Transmissions-, Reflexions- und die daraus berechneten Absorptionsspektren der in Tabelle 4.9 dargestellten Schichten Nr. 1 bis 4.

**Tabelle 4.7:** Spektren von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf Borofloat-Substrat die mit unterschiedlicher Dotierung und bei Variation des Sauerstoffflusses während der Beschichtungen hergestellt wurden. Die Schichtdicke beträgt (65 ... 75) nm. Die Schichten wurden unter Standardbedingungen thermisch behandelt.



**Tabelle 4.9:** Optische Eigenschaften für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten bei verschiedenen Schichtdicken.

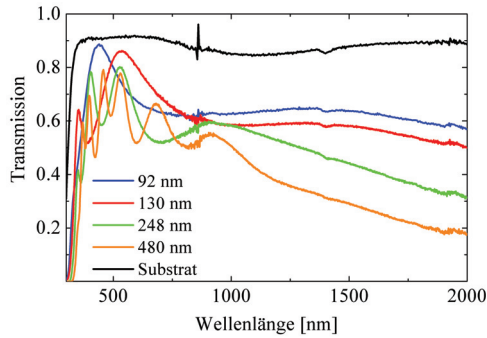
Einstellung des Sauerstoffflusses für minimalen spezifischen elektrischen Widerstand. Nr. 5 zeigt zum Vergleich optische Eigenschaften einer 150 nm DC-gesputterten ITO-Referenzschicht. Angabe  $n$  und  $k$  für 550 nm:

| Nr.     | d<br>[nm] | O <sub>2</sub><br>[sccm] | T <sub>VIS</sub><br>[%] | R <sub>VIS</sub><br>[%] | k     | n    | $\rho_{min}$<br>[ $\Omega\text{cm}$ ] |
|---------|-----------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|------|---------------------------------------|
| 1       | 92        | 1                        | 74,8                    | 17,8                    | 0,032 | 2,50 | $7,2 \times 10^{-4}$                  |
| 2       | 130       | 1,5                      | 82,8                    | 10,9                    | 0,021 | 2,51 | $8,8 \times 10^{-4}$                  |
| 3       | 248       | 1,5                      | 71,0                    | 18,0                    |       |      | $9,8 \times 10^{-4}$                  |
| 4       | 480       | 2                        | 63,4                    | 23,5                    |       |      | $1,0 \times 10^{-3}$                  |
| 5 (ITO) | 150       |                          | 88,1                    | 8,5                     | 0,011 | 1,90 | $1,7 \times 10^{-4}$                  |

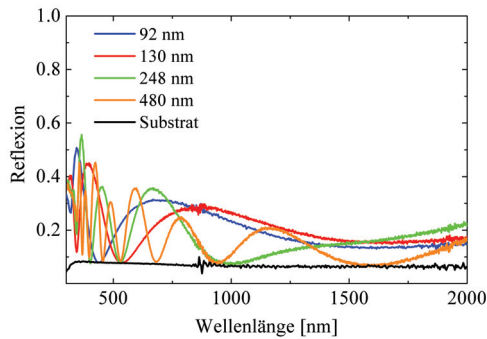
Für die 248 nm und 480 nm dicken Schichten können, aufgrund der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Probleme, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient nicht angegeben werden. Der für die Schichten mit 2,5 bestimmte Brechungsindex entspricht demjenigen für gesputterte  $\text{TiO}_2$ -Schichten in Anatas-Modifikation [ZMS<sup>+</sup>04]. Vergleicht man die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten mit der ITO-Schicht, dann erkennt man einen doppelt so hohen Extinktionskoeffizienten der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, dennoch wird ein  $T_{VIS}$  von über 80% erreicht. Für 480 nm dicke  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten liegt die Transparenz  $T_{VIS}$  noch über 60%. Im Interesse leistungsfähiger TCO-Schichten müssen gute optische Eigenschaften in Kombination mit möglichst hoher Leitfähigkeit angestrebt werden. Es werden Schichten unterschiedlicher Schichtdicke benötigt.

### Zusammenfassung

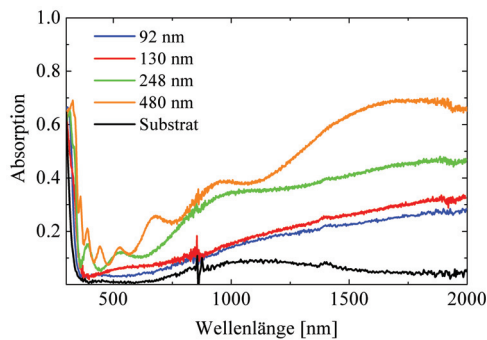
Die Transmission erreicht zwar nicht diejenige von ITO-Schichten, sie ist jedoch bei guter elektrischer Leitfähigkeit der Schicht für eine Schichtdicke von 150 nm über 80% und für 500 nm dicke Schichten deutlich über 60%. Die untersuchten Schichten zeigen mit 2,5 einen Brechungsindex, der dem von  $\text{TiO}_2$  in Anatas-Modifikation entspricht.



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 4.16:** Spektren für (92 ... 480) nm dicke  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf Borofloat-Substrat; die Schichten wurden unter Standardbedingungen thermisch behandelt; a) Transmissionsspektren; b) Reflexionsspektren; c) berechnete Absorptionsspektren.

## 4.4 Elektrische Eigenschaften der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten

Wurden die elektrischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten bisher summarisch durch den spezifischen elektrischen Widerstand beschrieben, so soll in diesem Abschnitt die Charakterisierung hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit erfolgen. Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Schichtdicke und von der Temperatur werden untersucht. Wegen des engen Zusammenhanges der optischen und elektrischen Eigenschaften, wird die Reflexion im infraroten Spektralbereich gemessen.

### 4.4.1 Problematik der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Der spezifische elektrische Widerstand wurde mittels Vier-Spitzen-Methode unter Verwendung der aus den Transmissions- und Reflexionsspektren bzw. mit Profilometer gemessenen Schichtdicke bestimmt. Etwaige Übergangswiderstände zwischen Mess-Spitzen und Schicht spielen hier prinzipbedingt keine Rolle. Diese Messungen sind sehr zuverlässig durchführbar und reproduzierbar. Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration  $N$  und -beweglichkeit  $\mu$  erfolgt mittels Hall-Messungen. Der Messaufbau und das Messregime wurden speziell für die Charakterisierung von ITO und  $\text{ZnO:Al}$  im nichtkristallinen und polykristallinen Zustand entwickelt. Die Zuverlässigkeit wurde durch Vergleichsmessungen mit anderen Messanordnungen nachgewiesen. Mit dieser nur bei Raumtemperatur einsetzbaren Anordnung kann ebenfalls der spezifische elektrische Widerstand bei Berücksichtigung der Schichtdicke des TCOs bestimmt werden (Messaufbau I). Es muss darauf hingewiesen werden, dass für etliche Hall-Messungen unzureichende Reproduzierbarkeit der Messungen auftraten. Solche Reproduzierbarkeitsunterschiede traten bei Proben auf, die unter gleichen Bedingungen hergestellt worden waren und auch gleiche Messergebnisse für den spezifischen elektrischen Widerstand aufwiesen. Das Phänomen ließe sich zum Beispiel durch unzureichende ohmsche Kontakte zwischen Mess-Spitzen und Schicht und die dadurch in die Messung eingehenden Schottky-Barrieren erklären. Ergänzend oder alternativ könnten auch Anisotropien der kristallinen Schichten eine Rolle spielen. Aus diesem Grunde kann für etliche Schichten nur ein Bereich für  $N$  und  $\mu$  angegeben werden, sodass der Einfluss unterschiedlicher Parameter wie der Dotierkonzentration oder des zusätzlichen Sauerstoffs während der Schichtabscheidung auf  $N$  und  $\mu$  nur qualitativ bestimmt werden konnte.

Das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes einer  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (Messaufbau II).

### 4.4.2 Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit

Um den Einfluss der Dotierung auf die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit zu untersuchen, wurden beide Konzentrationen verglichen. Es

wurden jeweils 10 Messungen unter gleichen Bedingungen herangezogen, um die beschriebenen Probleme bei der Hall-Messung zu eliminieren. Für jede Dotierkonzentration wurde die Schicht ausgewählt, die den niedrigsten spezifischen elektrischen Widerstand zeigte. Die Schichten wurden mittels DC-Sputterns bei einem Druck von 8  $\mu$ bar abgeschieden und thermisch bei 450°C im Vakuum unter Standardbedingungen nachbehandelt. Die aus den Hall-Messungen ermittelte Abhängigkeit von  $N$  und  $\mu$  von der Dotierkonzentration und einen Vergleich des bestimmten spezifischen elektrischen Widerstandes mit dem der Vier-Spitzen-Methode zeigt Tabelle 4.10.

**Tabelle 4.10:** Aus Hall-Messungen ermittelte Abhängigkeit von  $N$  und  $\mu$  von der Dotierkonzentration Nb, Vergleich von  $\rho$ -Werten bestimmt aus Hall-Messung und Vier-Spitzen-Methode:

| $c_{Nb}$<br>[%] | $d$<br>[nm] | $N$<br>[cm <sup>-3</sup> ] | $\mu$<br>[cm <sup>2</sup> /Vs] | $\rho_{Hall}$<br>[ $\Omega$ cm] | $\rho_{Vier-Spitzen}$<br>[ $\Omega$ cm] |
|-----------------|-------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|
| 1,6             | 75          | $4,5 \times 10^{20}$       | 7,8                            | $1,8 \times 10^{-3}$            | $2,0 \times 10^{-3}$                    |
| 5,7             | 92          | $1,6 \times 10^{21}$       | (4 ... 7)                      | $7,1 \times 10^{-4}$            | $7,2 \times 10^{-4}$                    |

Die Dotierkonzentration beeinflusst die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in den Schichten deutlich. Je höher die Dotierkonzentration Niob in der Schicht ist, umso höher ist die Konzentration der Ladungsträger. Sie übersteigt für die untersuchten Dotierungen den Wert  $4 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> und erreicht Werte, die für TCOs typisch sind [Szy01]. Bei niedriger Dotierkonzentration ist die Ladungsträgerbeweglichkeit tendenziell höher. Sie erreicht mit (7 ... 8) cm<sup>2</sup>/Vs jedoch nicht die Beweglichkeit in ZnO:Al oder ITO mit (25...45) cm<sup>2</sup>/Vs [Szy01].

Aussagen zur Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in TCO-Schichten können auch aus deren optischen Eigenschaften gewonnen werden. Die sogenannte Plasmakante, die Begrenzung der Transmission zum nahen IR-Bereich (NIR), kennzeichnet den Übergang vom dielektrischen Verhalten des TCOs zum metallischen Verhalten [Szy01]. Die Schichten zeigen eine hohe Reflexion im NIR/IR-Bereich aufgrund der Plasmaresonanz der freien Ladungsträger und damit metallisches Verhalten [EZ07]. Die Zahl freier Elektronen bestimmt die Höhe der Reflexion im infraroten Spektralbereich und die Lage der Absorptionskante im infraroten Bereich. Die Absorptionskante verschiebt sich mit steigender Zahl der Ladungsträger in Richtung kürzerer Wellenlänge. Oberhalb der Absorptionskante steigt die Reflexion an. Die Absorptionkante wird auch als Plasmakante bezeichnet und deren Lage durch die Plasmafrequenz  $\omega_p$  beschrieben:

$$\omega_p^2 = \frac{N \cdot e \cdot \mu}{\epsilon \cdot \tau}. \quad (4.1)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird durch Stöße am Gitter und an Defekten gehemmt.  $\tau$  ist hier die Zeit zwischen den Zusammenstößen. Der Anstieg der

Plasmakante gibt ebenfalls Informationen zur Beweglichkeit der Ladungsträger. Sehr gut leitfähige TCO-Schichten zeigen einen steilen Anstieg der Plasmakante [Szy01]. Ist die Beweglichkeit der Ladungsträger hingegen gering, so ist der Anstieg der Plasmakante flach.

Die IR-Reflexionspektren wurden von Schichten verschiedener Nb-Dotierkonzentrationen bestimmt, die mit den in Tabelle 4.11 angegebenen Parametern hergestellt wurden. Die Schichtdicke beträgt ca. 92 nm für alle Schichten.

**Tabelle 4.11:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung der IR-Reflexion von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ :

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|------|--|-------------------------------|
| 1,6                 | 8                         | DC   | 450  | (0 ... 3)                     |
| 5,7                 | 8                         | DC   | 450  | (0 ... 3)                     |

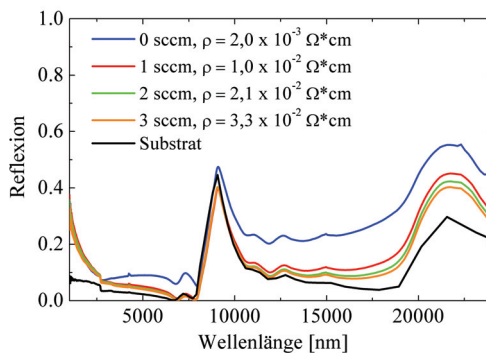
Der Einfluss der Dotierkonzentration Nb zeigt sich deutlich an der Reflexion der Schichten (siehe Abbildung 4.17). Schichten, die vom Target mit der höheren Dotierkonzentration an Nb abgeschieden wurden, zeigen höhere Reflexion im IR. Zum Vergleich wurde auch das IR-Spektrum des Substrats aufgeführt. Es zeigt die für die  $\text{Si-O}$ -Bindungen des Substrates typischen Peaks bei 9  $\mu\text{m}$ , 12,7 und 21,5  $\mu\text{m}$ . Wie bereits in Abschnitt 4.2.2.1 gezeigt worden ist, bewirkt eine Änderung des Sauerstoffflusses auch eine Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Schichten mit dem geringsten spezifischen elektrischen Widerstand zeigen im IR die höchste Reflexion. Der Einfluss der Schichtdicke auf die Reflexion im IR wird im Abschnitt 4.4.3 näher untersucht.

### Zusammenfassung

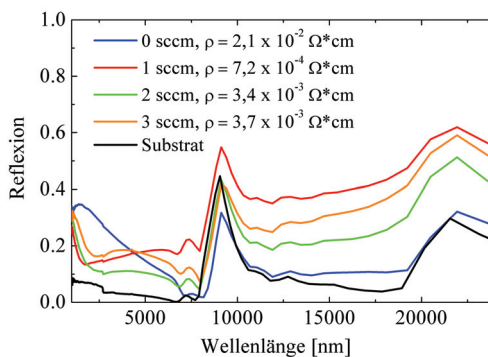
Die Hall-Messungen an den  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten ergeben für TCOs übliche Ladungsträgerkonzentrationen größer als  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und eine Abhängigkeit von der Dotierkonzentration. Mit Erhöhung der Dotierkonzentration Niob erhöht sich die Zahl der Ladungsträger auf über  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , ihre Beweglichkeit ist kleiner als in anderen TCOs und liegt im Bereich von (4 ... 8)  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .

Durch die Entartung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , aufgrund einer hohen Ladungsträgerkonzentration und der Verschiebung des Fermi-Niveaus in das Leitungsband verhalten sich die Elektronen wie freie Elektronen, die Schichten zeigen metallisches Leitungsverhalten. Die IR-Reflexion der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten zeigten einen sehr flachen Anstieg über einen weiten Wellenlängenbereich bis etwa 8  $\mu\text{m}$  und weisen so auf meist geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten hin. Das stimmt mit den Ergebnissen der Hall-Messungen überein. Der flache Anstieg erschwert die genaue Bestimmung der Plasmafrequenz und damit die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in den Schichten aufgrund der optischen Messungen. Bei polykristallinen Schichten beeinflussen zudem die Korngrenzen die Beweglichkeit der Ladungsträger.





(a)



(b)

**Abbildung 4.17:** IR-Reflexion von  $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ -Schichten verschiedener Dotierkonzentration, variiert wurde Sauerstoffeinlass, thermische Behandlung der Schichten unter Standardbedingungen bei  $450^\circ\text{C}$  im Vakuum;

a) Dotierkonzentration Niob 1,6%; b) Dotierkonzentration Niob 5,7%.

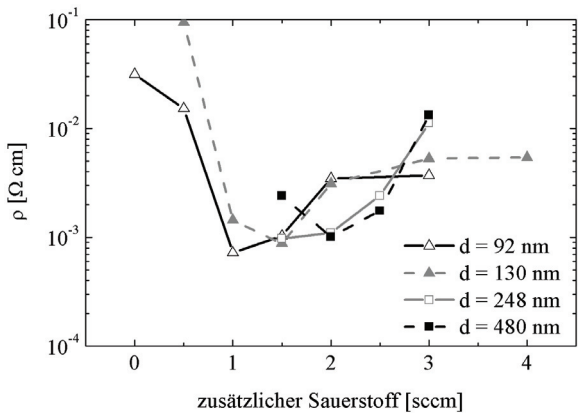
4.4.3 Einfluss der Schichtdicke auf den spezifischen elektrischen Widerstand und die IR-Reflexion

Vom Target der höheren Dotierkonzentration wurden Schichten mit verschiedenen Schichtdicken bis ca. 480 nm abgeschieden. Die Schichten wurden mit den in Tabelle 4.12 beschriebenen Parametern hergestellt.

**Tabelle 4.12:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften von TiO<sub>2</sub>:Nb:

| c <sub>Nb</sub> [%] | Druck [ $\mu$ bar] | Mode | T <sub>Temper</sub> [°C] | $\dot{V}_{O_2}$ [sccm] |
|---------------------|--------------------|------|--------------------------|------------------------|
| 5,7                 | 8                  | DC   | 450                      | (0...4)                |

Abbildung 4.18 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Schichtdicke. Zusätzlich wurde Sauerstoff variiert. Die 92 nm und 130 nm dicken Schichten zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf mit einem Widerstandsminimum von  $(7,3...8,8) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , wenn ein zusätzlicher Sauerstofffluss von ca.  $(1...1,5)$  sccm eingestellt wird. Der Widerstand steigt bei höherem Sauerstofffluss bis in den Bereich von  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  an. Dickere Schichten zeigen ebenfalls ein Widerstandsminimum, allerdings bei einem geringfügig höherem Sauerstofffluss von 2 sccm.

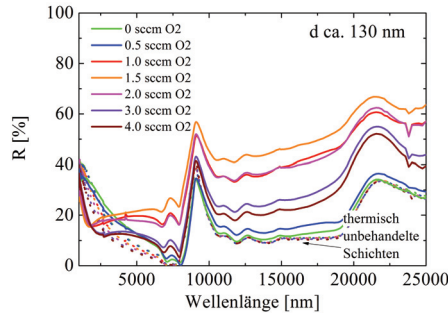


**Abbildung 4.18:** Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Schichten wurden vom hochdotierten Target bei verschiedenen Sauerstoffflüssen abgeschieden und unter Standardbedingungen getempert.

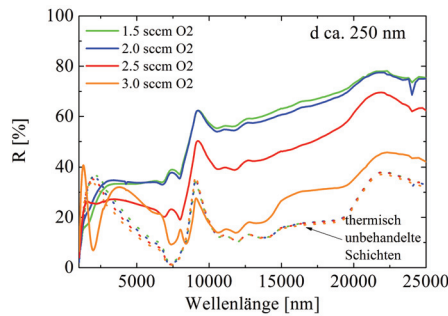
Die IR-Reflexion der Schichten wurde ebenfalls in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. Die Spektren für die 92 nm dicke Schicht wurden bereits in Abbildung 4.17b (siehe Abschnitt 4.4.2) gezeigt. Die Abbildungen 4.19 zeigen Spektren für die Schichtdicken (130...480) nm. Zum Vergleich sind die Spektren der thermisch unbehandelten Schichten dargestellt, die keine elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Alle Spektren zeigen wieder die für die Si-O-Bindungen des Substrates typischen Peaks bei 9  $\mu\text{m}$ , 12,7  $\mu\text{m}$  und 21,5  $\mu\text{m}$ . Die thermisch unbehandelten TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten zeigen aufgrund ihrer fehlenden elektrischen Leitfähigkeit nur eine geringe IR-Reflexion. Dort zeigt die IR-Reflexion keine nennenswerte Abhängigkeit von der Schichtdicke oder dem zusätzlichen Sauerstofffluss. Im Gegensatz dazu weist an thermisch behandelten Schichten die IR-Reflexion eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Schichtdicke als auch von dem Sauerstofffluss auf. Die höchste Reflexion im IR zeigen Schichten, die den niedrigsten spezifischen elektrischen Widerstand aufweisen. Die Reflexion ist zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 24  $\mu\text{m}$  deutlich erhöht. Die Abhängigkeit der IR-Reflexion für eine Wellenlänge von 17  $\mu\text{m}$  von der Schichtdicke geht aus Tabelle 4.13 hervor. Diese Wellenlänge wurde ausgewählt, um den Einfluss des Substrates durch die auftretenden Peaks der Si-O-Bindungen weitgehend zu eliminieren. Eine hohe Reflexion im fernen IR-Spektralbereich wäre ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit von TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten in Wärmeschutzschichten, sogenannte Low-E-Schichten (engl. *low emission*), deren Funktionalität von einer hohen Reflexion im fernen Infrarot abhängt. In Tabelle 4.13 ist außer der IR-Reflexion bei einer Wellenlänge von 17  $\mu\text{m}$  und dem Flächenwiderstand, der spezifische elektrische Widerstand für verschieden dicke TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten dargestellt, die in ihrem untersuchten Schichtdickenbereich die höchste elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Im Vergleich zu den in [TCN09] präsentierten 240 nm dicken TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten, die mittels Laserdampfabscheidung hergestellt wurden, zeigen die hier hergestellten Schichten trotz eines höheren spezifischen elektrischen Widerstandes eine höhere Reflexion. Mit 480 nm dicken TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten kann eine Reflexion im fernen IR größer als 80% bei einem Flächenwiderstand von 21  $\Omega$  erreicht werden.

**Tabelle 4.13:** Flächenwiderstand, spezifischer elektrischer Widerstand und IR-Reflexion bei 17  $\mu\text{m}$  für verschieden dicke TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten, Nr. 1 bis 4 sind DC-gesputterte TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten, Nr. 5 TiO<sub>2</sub>:Nb-Schicht, hergestellt mit PLD [TCN09]:

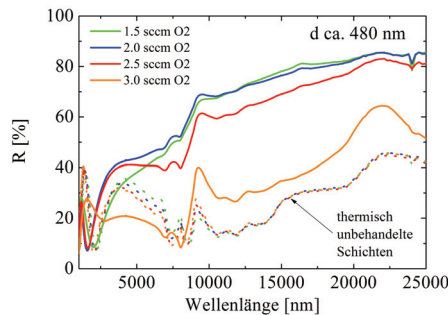
| Nr. | d [nm] | O <sub>2</sub> [sccm] | R <sub>□</sub> [ $\Omega$ ] | $\rho_{min}$ [ $\Omega\text{cm}$ ] | IR-Refl. [%] |
|-----|--------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------|
| 1   | 92     | 1                     | 79                          | $7,2 \times 10^{-4}$               | 41,1         |
| 2   | 130    | 1,5                   | 74                          | $8,8 \times 10^{-4}$               | 42,8         |
| 3   | 248    | 1,5                   | 40                          | $9,8 \times 10^{-4}$               | 66,4         |
| 4   | 480    | 2                     | 21                          | $1,0 \times 10^{-3}$               | 80,9         |
| 5   | 240    | -                     | -                           | $6,7 \times 10^{-4}$               | 45           |



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 4.19:** IR-Reflexion von verschiedenen dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, abgeschieden vom hochdotierten Target bei verschiedenen Sauerstoffflüssen nach dem Tempern unter Standardbedingungen. Die gestrichelten Linien zeigen die IR-Reflexion der selben Schichten ohne thermische Behandlung. Die  $\rho$ -Werte der getemperten Schichten sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

a) Schichtdicke ca. 130 nm; b) Schichtdicke ca. 248 nm; c) Schichtdicke ca. 480 nm.

### **Zusammenfassung**

Das Minimum des spezifischen elektrischen Widerstandes verschiebt sich mit steigender Schichtdicke zu einem höheren Sauerstofffluss. Mit 480 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten und einem Sauerstofffluss von 2 sccm werden spezifische elektrische Widerstände im Bereich  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  erreicht, ein Wert, der Forderungen für transparente Elektroden genügt. Die Reflexion im IR nimmt mit steigender Schichtdicke auf 81% zu.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  hat damit Potenzial als Material für die Realisierung von Low-E-Schichten auf Fenstergläsern.

4.4.4 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften

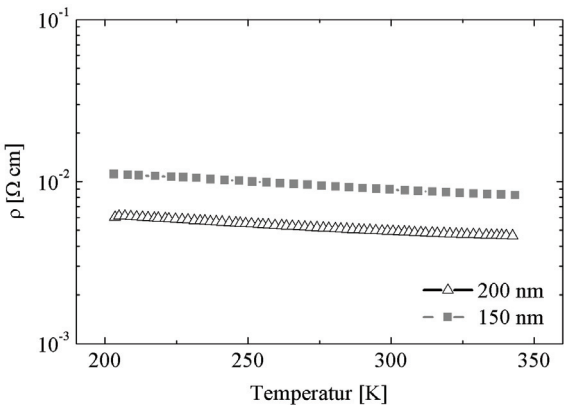
Der spezifische elektrische Widerstand einer 150 nm und einer 200 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dazu diente der Messaufbau II (TU-Ilmenau). Die Parameter für die Schichtabscheidung und die Wärmebehandlung gehen aus Tabelle 4.14 hervor.

**Tabelle 4.14:** Parameter der Beschichtungen und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{Nb}$<br>[%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{O_2}$ [sccm] |
|-----------------|---------------------------|------|--|------------------------|
| 5,7             | 8                         | DC   | 450  | 0                      |

4.4.4.1 Der spezifische elektrische Widerstand

Die Schichten wurden auf eine Temperatur von 200 K abgekühlt und anschließend schrittweise bis auf 340 K erwärmt. Die Messungen erfolgten im Intervall von ca. 5 K. Abbildung 4.20 zeigt das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes mit steigender Temperatur.



**Abbildung 4.20:** Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur für eine 150 nm und 200 nm dicke  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht; Die Schichten wurden vom hochdotierten Target bei verschiedenen Sauerstoffflüssen abgeschieden und unter Standardbedingungen getempert.

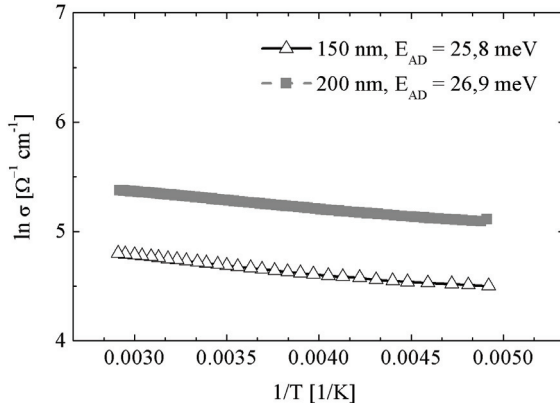
Der spezifische elektrische Widerstand nimmt bei beiden untersuchten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten mit steigender Temperatur linear ab. Der Temperaturkoeffizient beträgt für die 150 nm dicke Schicht  $-11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $-21,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für die 200 nm dicke Schicht. Dieses halbleitende Verhalten wird durch die Aktivierung der Störstellen infolge der Freisetzung von Ladungsträgern verursacht. Diese Störstellenaktivierung tritt bei Energien auf, die etwa der Aktivierungsenergie des Donators Nb entsprechen. Die Aktivierungsenergie des Donators  $\Delta E_{AD}$  ergibt sich aus der Dielektrizitätskonstanten des aktivierten Hüllenelektrons  $\varepsilon_H$ , dem Verhältnis der effektiven Elektronenmasse  $m_{eff}$  zur Ruhemasse  $m_0$  und der Energie des Elektrons auf der „n“-ten Bahn  $E_n$  [Pau74] zu:

$$\Delta E_{AD} = -\frac{1}{\varepsilon_H^2} \frac{m_{eff}}{m_0} \cdot E_n. \quad (4.2)$$

Die Aktivierungsenergie kann auch durch Linearisierung der Funktion im untersuchten Temperaturbereich von (200 ... 340) K, der Arrheniusdarstellung, bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Steigung  $S$  der Kurve von  $\ln \sigma$ , aufgetragen gegen  $1/T$ , zu:

$$\Delta E_{AD} = -2S \cdot k_B. \quad (4.3)$$

Gemäß Abbildung 4.21 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 25,8 meV für die 150 nm dicke und von 26,9 meV für die 200 nm dicke  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht. Die Aktivierungsenergien sind für dotiertes  $\text{TiO}_2$  deutlich geringer als für undotiertes  $\text{TiO}_2$  der Anatas-Modifikation, für die Aktivierungsenergien von (1,2 ... 2,3) eV angegeben werden [WBK06].



**Abbildung 4.21:**  $\ln \sigma$  gegen  $1/T$  für verschieden dicke  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Ladungsträger im Temperaturbereich von (200 ... 340) K; Dotierkonzentration für Niob 5,7%; Die Schichten wurden unter Standardbedingungen bei 450°C im Vakuum getempert.

**Bewertung der Ergebnisse der Widerstandsbestimmung**

An dieser Stelle soll eine Einschätzung der Qualität der unterschiedlichen Widerstandsmessungen erfolgen. In Tabelle 4.15 sind die mit den beiden Messanordnungen I und II und der Vier-Spitzen-Methode bei Raumtemperatur (294 K) bestimmten Werte für die spezifischen elektrischen Widerstände zum Vergleich gegenübergestellt.

**Tabelle 4.15:** Ergebnisse der Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes mit verschiedenen Messaufbauten bei  $T = 294\text{ K}$ , Angabe des Abstandes der Mess-Spitzen der jeweiligen Messanordnung:

|   | Mess-<br>aufbau I | Mess-<br>aufbau II | 4-Spitzen-<br>Methode |
|---|-------------------|--------------------|-----------------------|
| $\rho$ für 150 nm [ $\times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ ] | 6,3               | 9,0                | 3,4                   |
| $\rho$ für 200 nm [ $\times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ ] | 6,6               | 5,0                | 3,3                   |
| Abstand Mess-Spitzen [mm]                               | max. 28           | max. 28            | 1                     |

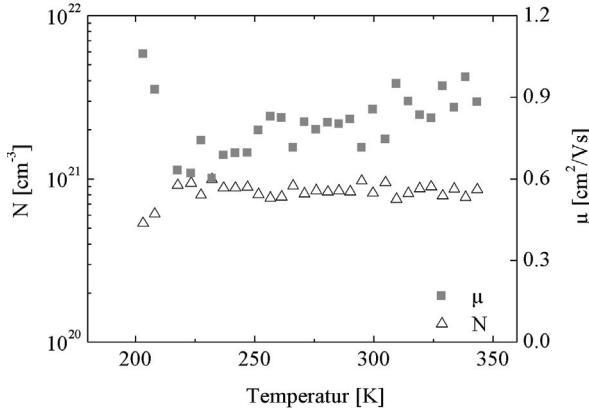
Einfluss auf die Messungen haben das Verhältnis des Abstandes der Mess-Spitzen zur Probengröße und gegebenenfalls der Kontaktwiderstand. Die Maße des Abstandes der Mess-Spitzen und der Probengröße bestimmen einen geometrischen „Formfaktor“. Messungen in den Messanordnungen I und II beruhen auf einem Stromfluss zwischen jeweils nur zwei Kontakten. Übergangswiderstände werden mit gemessen. Aufgrund der halbleitenden Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  treten Schottky-Barrieren am Übergang von der Metallspitze zum Messobjekt auf [SN07]. Durch die unterschiedliche Art der Kontaktierung mit Goldspitzen und gelöteten Indiumkontakten in den Messanordnungen I und II müssen systematische Messabweichungen erwartet werden, da die Austrittsarbeiten und die Fermi-Niveaus der Materialien verschieden sind. So beträgt die Austrittsarbeit für Gold 4,8 eV, für Indium 4,1 eV [Goo11] und für  $\text{TiO}_2$  4,4 eV [Ern01]. Die Barriere zwischen Metall und Halbleiter ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls und des Halbleiters. Wird für die Austrittsarbeit von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  die Austrittsarbeit von  $\text{TiO}_2$  angenommen, so ist die Potentialbarriere bei der Kontaktierung mit Gold am Übergang zwischen Metall und Halbleiter höher als bei der Kontaktierung mit Indium.

Inwieweit die Kontaktierung der Schichten in diesen Messanordnungen zu Schottky-Barrieren führt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Bei der Vier-Spitzen-Methode wird, bedingt durch das Messprinzip, unabhängig vom Kontaktwiderstand gemessen. Zudem ist der Abstand der Mess-Spitzen deutlich geringer. Deswegen werden dafür die niedrigsten Werte festgestellt.



#### 4.4.4.2 Die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit

Es wurde versucht auch die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit von der Temperatur zu messen. Abbildung 4.22 zeigt beispielhaft solche Messergebnisse für eine 200 nm dicke  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht.



**Abbildung 4.22:** Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur; die 200 nm dicke Schicht wurde vom hochdotierten Target abgeschieden und unter Standardbedingungen getempert.

#### Zusammenfassung

Erwartungsgemäß wirken sich auch bei diesen Messungen die diskutierten Einflüsse der Kontaktierung auf das Messergebnis aus. Die beobachteten vergleichsweise großen Streuungen sind ein Ausdruck dessen, dass Übergangswiderstände zwischen Halbleiter und Mess-Spitzen wirksam sind. Dennoch kann man für die Ladungsträgerkonzentration tendenziell einen Anstieg der Werte mit steigender Temperatur erkennen (Abbildung 4.22) und für die Ladungsträgerbeweglichkeit die Tendenz zur schwachen Abnahme der Werte mit steigender Temperatur (Abbildung 4.22). Diese Tendenzen stützen die diskutierte Beschreibung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten als entartete Halbleiter mit metallischem Verhalten. Die Ladungsträgerkonzentration für Metalle und  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten unterscheiden sich nur um eine Größenordnung, die Beweglichkeit der Ladungsträger in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  ist ca. sieben Mal geringer.

## 4.5 Thermische Nachbehandlung der TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten

Die etablierten Abscheideverfahren für TCO-Schichten wie zum Beispiel ITO- und ZnO:Al-Schichten beinhaltet relativ hohe Substrattemperaturen, die durch Vorheizen der Substrate vor der Beschichtung erreicht werden. Insbesondere für Durchlauf-Anlagen muss dafür die Gestaltung der Heizeinrichtung genau auf die Erfordernisse des Beschichtungsprozesses abgestimmt sein. Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass auch Schichten des Materials TiO<sub>2</sub>:Nb zur Bildung von Anatas Temperaturen oberhalb 350°C erfordern. Dem Charakter dieser vorliegenden Untersuchungen entsprechend, sollten die Einflüsse unterschiedlicher Prozessparameter, Schichtdicken und angestrebter Schichteigenschaften untersucht werden, d.h. unterschiedliche Beschichtungsregime verfügbar sein. Deshalb war es naheliegend, nicht eine Vorheizung der Substrate vor der Beschichtung, sondern stattdessen ein von dem Beschichtungsprozess entkoppeltes Nachheizregime, zu nutzen.

### 4.5.1 Einfluss des Regimes der thermischen Behandlung

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass auf kalten Substraten abgeschiedene Schichten erst durch eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen oberhalb der Temperatur, bei der Anatas gebildet wird, elektrisch leitfähig werden. Es wurden Untersuchungen zur Definition einer standardmäßig anwendbaren Wärmebehandlung ausgeführt. Dazu wurden Temperatur, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit und Haltezeit variiert. Alle Wärmebehandlungen fanden im Hochvakuum statt. Die ca. 90 nm dicken Schichten wurden mit den in Tabelle 4.16 beschriebenen Parametern für die Schichtabscheidung hergestellt.

**Tabelle 4.16:** Parameter für die Schichtabscheidung zur Definition eines geeigneten Regimes der thermischen Nachbehandlung:

| c <sub>Nb</sub> [%] | Druck [ $\mu$ bar] | Mode                 | T <sub>Temper</sub> [°C] | $\dot{V}_{O_2}$ [sccm] |
|---------------------|--------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|
| 5,7                 | 8                  | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 350                      | 0                      |
| 5,7                 | 8                  | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 380                      | 0                      |
| 5,7                 | 8                  | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 450                      | 0                      |

Tabelle 4.17 zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Parameter für die Wärmebehandlung auf den spezifischen elektrischen Widerstand. Alle Schichten wurden im Hochvakuum (Heizkammer ILA 900) thermisch behandelt. Das Zeitregime für die schnelle und langsame Behandlung ist in Abbildung 3.5 im Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Bei einer Temperatur von 350°C und einer Haltezeit von 15 min wird ein noch sehr hoher spezifischer elektrischer Widerstand von  $4 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$

erreicht. Eine Verdoppelung der Haltezeit führt zu einer Abnahme des Widerstandes. Die Erhöhung der Temperatur auf 380°C bewirkt eine leichte Abnahme des Widerstandes. Erst eine weitere Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung auf 450°C bei einer Haltezeit von 15 min, führt zu signifikant niedrigeren Widerständen im Bereich  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Offensichtlich ist die Phasenumwandlung nach 15 min abgeschlossen. Eine Erhöhung der Haltezeit über 15 min hinaus führt nicht mehr zu einer deutlichen Verbesserung des spezifischen elektrischen Widerstandes.

**Tabelle 4.17:** Einfluss des thermischen Behandlungsregimes und der Haltezeit  $t$  auf den spezifischen elektrischen Widerstand von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, Flächenwiderstand der Schichten vor der Wärmebehandlung  $> 10^6 \Omega$ :

| Nr. | $T_{\text{Temper}}$ [°C] | $t$ [min] | Regime                               | $\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ] |
|-----|--------------------------|-----------|--------------------------------------|------------------------------|
| 1   | 350                      | 15        | schnelles Hochheizen<br>und Abkühlen | $4 \times 10^{-2}$           |
| 2   | 350                      | 30        | schnelles Hochheizen<br>und Abkühlen | $2 \times 10^{-2}$           |
| 3   | 350                      | 15        | langsames Hochheizen<br>und Abkühlen | $4 \times 10^{-2}$           |
| 4   | 380                      | 35        | langsames Hochheizen<br>und Abkühlen | $2,9 \times 10^{-2}$         |
| 5   | 450                      | 15        | schnelles Hochheizen<br>und Abkühlen | $3,4 \times 10^{-3}$         |
| 6   | 450                      | 35        | langsames Hochheizen<br>und Abkühlen | $3,7 \times 10^{-3}$         |

### Zusammenfassung

Aus den Versuchen zur Variation der Temperbedingungen wurden deswegen als Standardprozedur für die thermische Behandlung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten in der Heizkammer der Durchlauf-Anlage ILA 900 eine Tempertemperatur von 450°C, bei einer Haltezeit von 15 min im Hochvakuum festgelegt. Kriterium war ein minimaler spezifischer elektrischer Widerstand der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten.

### 4.5.2 Einfluss der Atmosphäre während der thermischen Behandlung

In einzelnen Publikationen wird der positive Einfluss von Wasserstoff auf Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  beschrieben, beispielsweise in [HUN<sup>+</sup>08] und [YHH<sup>+</sup>08].

Aus diesem Grund wurde der Einfluss einer Wasserstoff-Atmosphäre während der thermischen Nachbehandlung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten untersucht, die mit

den in Tabelle 4.18 dargestellten Parametern abgeschieden wurden. Für einige Schichten wurde der Sauerstofffluss variiert. Die Schichten wurden im Ofen in Wasserstoff bei leichtem Überdruck gegenüber Atmosphäre (1,1 bar) thermisch behandelt. Zum Vergleich der Ergebnisse wurden auch Schichten aus dem selben Beschichtungszyklus unter den definierten Standardbedingungen thermisch nachbehandelt. Außer dem spezifischen elektrischen Widerstand wurden auch der Extinktionskoeffizient und die Transmission gemessen.

**Tabelle 4.18:** Parameter der Schichtabscheidung zur Untersuchung des Einflusses der Atmosphäre während der thermischen Behandlung auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{Nb}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode | $T_{Temper}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{O_2}$ [sccm] |
|--------------|---------------------------|------|-------------------------------------|------------------------|
| 5,7          | 8                         | DC   | 450 $^{\circ}\text{C}$              | 0 bzw. 2               |

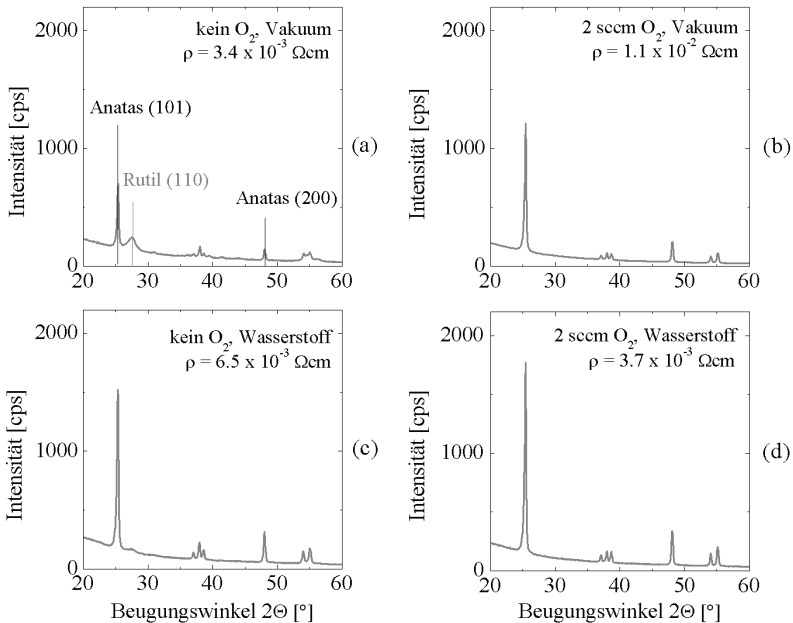
Vor der thermischen Behandlung zeigten die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten keine messbare elektrische Leitfähigkeit. In einem ersten Versuch wurde der Einfluss der Atmosphäre bei der thermischen Nachbehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit, den Extinktionskoeffizient und die Transmission der Schichten exemplarisch untersucht. Tabelle 4.19 zeigt eine Übersicht zu den Ergebnissen vor und nach der thermischen Behandlung.

**Tabelle 4.19:** Einfluss der Behandlungsatmosphäre während der thermischen Nachbehandlung bei 450 $^{\circ}\text{C}$  auf den spezifischen elektrischen Widerstand und den Extinktionskoeffizienten für 550 nm, Flächenwiderstand der Schichten vor der Wärmebehandlung ( $WB$ ) > 10<sup>6</sup>  $\Omega$ :

|                | $\text{O}_2$<br>[sccm] | $d$<br>[nm] | $\rho$<br>[ $\Omega\text{cm}$ ] | $k$<br>vor WB | $k$<br>nach WB | $T_{VIS}$ [%]<br>nach WB |
|----------------|------------------------|-------------|---------------------------------|---------------|----------------|--------------------------|
| Vakuum         | 0                      | 150         | $3,4 \times 10^{-3}$            | 0,086         | 0,019          | 76,6                     |
| H <sub>2</sub> | 0                      | 150         | $6,5 \times 10^{-3}$            | 0,086         | 0,016          | 80,5                     |
| Vakuum         | 2                      | 138         | $1,1 \times 10^{-2}$            | 0,013         | 0,008          | 85,5                     |
| H <sub>2</sub> | 2                      | 138         | $3,7 \times 10^{-3}$            | 0,013         | 0,007          | 86,9                     |

Die untersuchten Schichten zeigen nach der thermischen Behandlung deutliche elektrische Leitfähigkeit und reduzierte Extinktionskoeffizienten. Durch die thermische Behandlung erfolgt die Kristallisation der weitgehend amorph, d.h. nichtkristallin abgeschiedenen Schichten. Es kommt zur Ausbildung und Ordnung des Gitters, die Ionen nehmen energetisch günstigere Plätze ein. Die Zahl der Streuzentren wird reduziert, was zur drastischen Reduzierung der Absorption führt. Die Wärmebehandlung in Wasserstoff führt dabei zu einer deutlichen Verbesserung der optischen Kenngrößen im Vergleich zum Tempern im Vakuum.

Die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas während des Sputterns führt bereits bei den ungetemperten nichtkristallinen Schichten zu niedrigen Extinktionskoeffizienten. Die Wärmebehandlung reduziert den Extinktionskoeffizienten weiter, wobei die in Wasserstoff getemperten Schichten die kleinsten Extinktionskoeffizienten aufweisen. Ergänzend zu diesen Messungen wurden XRD-Messungen und lichtmikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Abbildung 4.23 vergleicht die XRD-Diagramme der Schichten.



**Abbildung 4.23:** XRD-Diagramme von DC-gesputterten TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten nach thermischer Behandlung bei 450°C im Hochvakuum und in Wasserstoff-Atmosphäre; Nb-Konzentration 5,7%

a) kein zusätzlicher Sauerstoff, im Vakuum; b) 2 sccm Sauerstoff, im Vakuum; c) kein zusätzlicher Sauerstoff, in Wasserstoff-Atmosphäre behandelt; d) 2 sccm Sauerstoff, in Wasserstoff-Atmosphäre behandelt.

Es ist erkennbar, dass TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten, die ohne zusätzlichen Sauerstoff hergestellt wurden, Phasengemische enthalten. Sie zeigen neben dem Anatas-(101)-Reflex einen schwach ausgeprägten Rutil-(110)-Reflex (Abbildung 4.23a). Bei der in Wasserstoff getemperten Schicht ist der Rutil-(110)-Reflex nur ansatzweise sichtbar (vergleiche Abbildung 4.23c). TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten, die mit zusätzlichem

Sauerstoff im Sputtergas hergestellt wurden, bestehen aus reinem Anatas und weisen größere Kristallite auf (siehe Abbildungen 4.23b und d). Hier ist die Peakintensität des (101)-Reflexes deutlich höher, der (200)-Reflex verdichtet dieses Bild. Die gemessene höhere Transmission stimmt mit den Aussagen zur Kristallinität überein.

Die Abbildungen in Tabelle 4.20 ordnet den untersuchten Schichten die jeweiligen in polarisiertem Licht erzeugten lichtmikroskopischen Aufnahmen zu. Auch hier ist die Zunahme der Größe der Gefügebestandteile beim Sputtern mit zusätzlichem Sauerstoff deutlich sichtbar. Dagegen ist die aus den XRD-Diagrammen erkannte Zunahme der Kristallinität infolge der Behandlung in Wasserstoff nicht eindeutig ablesbar.

### **Zusammenfassung**

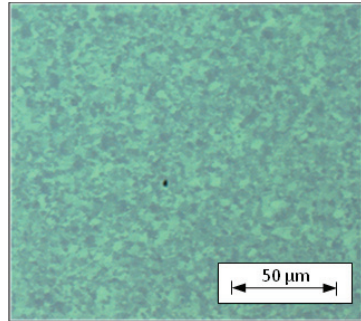
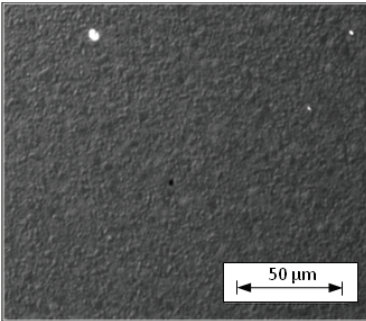
Die durch die Wärmebehandlung erzeugte kristalline Struktur ist ein wichtiger Einflussfaktor auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. Werden die Schichten ohne zusätzlichen Sauerstoff gesputtert, enthalten sie einen gewissen Anteil von Rutil. Die mit zusätzlichem Sauerstoff gesputterten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten weisen kein Rutil auf und die Schichtzusammensetzung ist näher der Stöchiometrie. Die damit zu erwartende Reduzierung von Sauerstoffleerstellen bewirkt eine deutliche Verbesserung der Transmission, die mit größeren Kristalliten im Gefüge zusammenhängen. Die Anwendung von Wasserstoff bei der thermischen Behandlung anstelle einer Vakuumbehandlung begünstigt die Kristallisation weiter, sodass hier damit die vergleichsweise besten optischen Parameter erreicht werden.

**Tabelle 4.20:** Lichtmikroskopische Aufnahmen (polarisiertes Licht) der Oberflächen und Eigenschaften von DC-gesputterten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten nach thermischer Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  im Hochvakuum und Wasserstoff-Atmosphäre; Nb-Konzentration 5,7%:

in Vakuum getempert

in Wasserstoff getempert

ohne Sauerstoff gesputtert



- Anatas mit etwas Rutil

- Anatas, höhere Kristallinität

-  $\rho = 3,4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

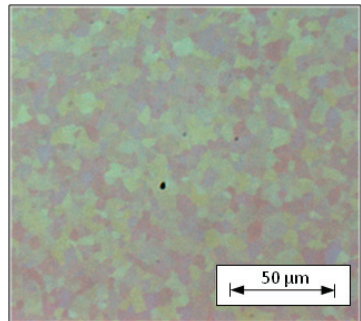
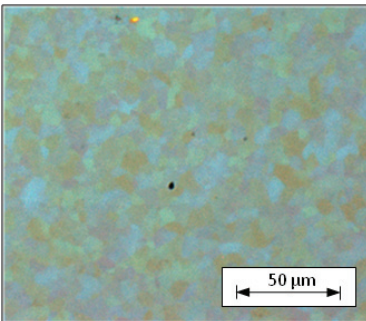
- Rutil kaum nachweisbar

-  $\rho = 6,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

-  $k = 0,019$ ;  $T_{VIS} = 76,6\%$

-  $k = 0,016$ ;  $T_{VIS} = 80,5\%$

mit 2 sccm Sauerstoff gesputtert



- Anatas, hoch kristallin, kein Rutil

- Anatas, höchste Kristallinität, kein Rutil

-  $\rho = 1,1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$

-  $\rho = 3,7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

-  $k = 0,008$ ;  $T_{VIS} = 85,5\%$

-  $k = 0,007$ ;  $T_{VIS} = 86,9\%$

4.5.3 Einfluss der Temperatur bei der thermischen Behandlung

Abweichend von den Standard-Temperbedingungen wurden Temperversuche an Schichten bei höherer Temperatur von 500°C in einer Tempereinrichtung ohne Hochvakuumpumpe durchgeführt. Der Restgasdruck (Luft) betrug  $1 \times 10^{-2}$  mbar. Gleiche Schichten aus dem selben Beschichtungszyklus wurden zu Vergleichszwecken in Wasserstoff getempert. Die Parameter für die Herstellung dieser Schichten sind in Tabelle 4.21 genannt. Außer dem DC-Sputtermode wurden auch die Schichten einbezogen, die durch PMS mit einem Duty-Cycle von 0,75 hergestellt wurden. Für beide Sputter-Modi wurde der Sauerstoff zusätzlich schrittweise variiert. Die optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten nach der Kristallisation sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

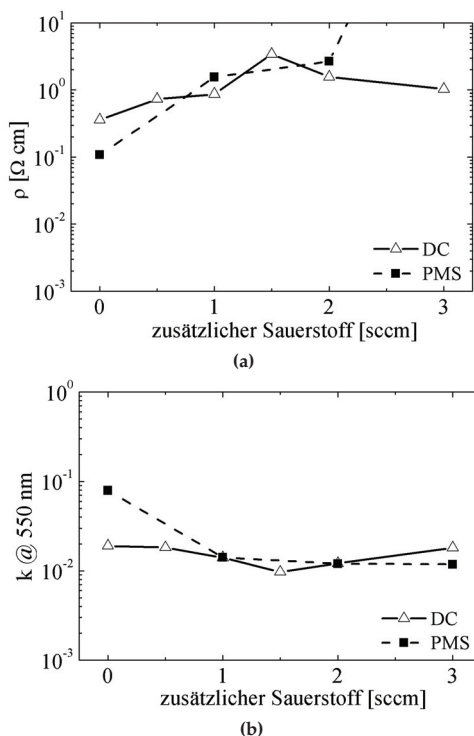
**Tabelle 4.21:** Beschichtungsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur während der thermischen Behandlung auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{Nb}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode                 | $T_{\text{Temper}}$ [°C] | $\dot{V}_{O_2}$ [sccm] |
|--------------|---------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|
| 5,7          | 8                         | DC                   | 500                      | (0 ... 3)              |
| 5,7          | 8                         | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 500                      | (0 ... 3)              |

Die Temperung im Feinvakuum hat für keine Schicht zu einem spezifischen elektrischen Widerstand kleiner als  $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  geführt. Dafür muss der Sauerstoff im Restgas des Feinvakuums verantwortlich gemacht werden. Für fast alle getemperten Schichten liegt der Extinktionskoeffizient nach dem Tempern im Feinvakuum zwischen 0,01 und 0,02 und entspricht den niedrigsten Werten, die bei Schichten, die mit hohen Sauerstoffanteil gesputtert und im Hochvakuum getempert wurden (vergleiche Abbildung 4.9b). Dies lässt sich in gleicher Weise als Wirkung des Restsauerstoffs im Feinvakuum erklären.

Abbildung 4.25 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand und den Extinktionskoeffizienten für die gleichen Schichten, die nicht im Feinvakuum, sondern in Wasserstoff-Atmosphäre bei 500°C getempert wurden. Hier ist der spezifische elektrische Widerstand durch das Tempern bis in den  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ -Bereich reduziert, wenn der zusätzliche Sauerstoff im Sputterprozess kleiner als 2 sccm ist. Der Extinktionskoeffizient ist für Schichten, die ohne zusätzlichen Sauerstoff gesputtert wurden, deutlich geringer als bei Schichten, die im Hochvakuum getempert wurden. In dieser Kombination von guter elektrischer Leitfähigkeit und niedrigen Extinktionskoeffizienten könnte diese Art der Temperung in bestimmten Applikationsfeldern ein interessantes Potenzial haben.



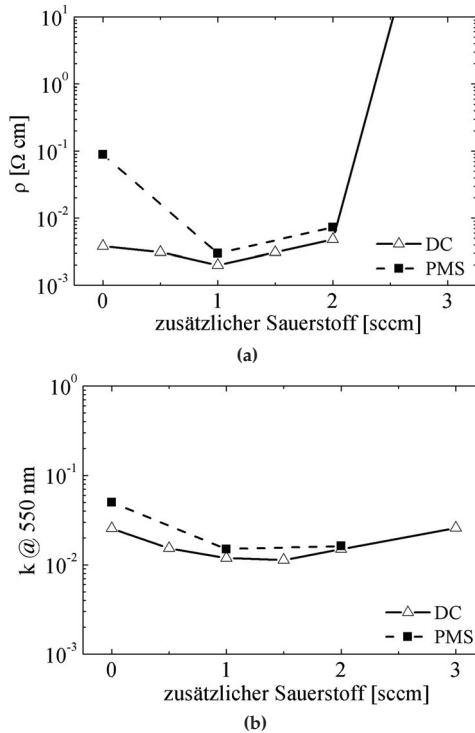


**Abbildung 4.24:** Eigenschaften von ca. 100 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die mit zusätzlichem  $\text{O}_2$  abgeschieden wurden, thermische Nachbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  im Feinvakuum, a) spezifischer elektrischer Widerstand; b) Extinktionskoeffizient bei 550 nm Wellenlänge.

### Zusammenfassung

Die thermische Nachbehandlung unter gegenüber den Standardparametern veränderten Temperbedingungen (bis  $500^\circ\text{C}$ , Feinvakuum mit Restsauerstoff im Mikrobar-Bereich und Wasserstoff-Atmosphäre) zeigt eine extreme Empfindlichkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften gegenüber Sauerstoff im Temperprozess.

Wird die thermische Nachbehandlung abweichend von den Standardbedingungen bei einem anderen Regime betrieben, in diesen Versuchen bei  $500^\circ\text{C}$  in einem Feinvakuum mit einem Sauerstoff im Mikrobar-Bereich, oder in reduzierender Wasserstoff-Atmosphäre, so kann eine empfindliche Beeinflussung der elektrischen und optischen Schichteigenschaften beobachtet werden.



**Abbildung 4.25:** Eigenschaften von ca. 100 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die mit zusätzlichem  $\text{O}_2$  abgeschieden wurden, thermische Nachbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  im Wasserstoff-Atmosphäre;

a) spezifischer elektrischer Widerstand; b) Extinktionskoeffizient bei 550 nm Wellenlänge.

#### 4.5.4 Abscheidung von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf geheiztem Substrat mit anschließender thermischer Behandlung

Die Möglichkeit der Erzeugung von transparenten leitfähigen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten durch Schichtabscheidung auf vorgeheizten Substraten wurde exemplarisch untersucht. Hierfür wurde das Substrat in der Heizkammer der Durchlauf-Beschichtungsanlage auf ca.  $450^\circ\text{C}$  vorgeheizt und anschließend unter Nutzung des  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Targets mit der Nb-Konzentration von 5,7% sofort mit 50 nm  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  beschichtet. Die vergleichsweise geringe Schichtdicke wurde gewählt, um den Einfluss der Substratabkühlung während der Beschichtung zu minimieren. Die Parameter für die Schichtabscheidung sind in Tabelle 4.22 dargestellt.

**Tabelle 4.22:** Parameter der Schichtabscheidung und Wärmebehandlung zur Untersuchung des Einflusses der Beschichtung auf vorgeheiztem Substrat:

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode                 | $T_{\text{Temper}}$ [ $^\circ\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|----------------------|--|-------------------------------|
| 5,7                 | 8                         | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 450                                      | 0                             |

Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht zeigt nach der Beschichtung, das bedeutet ohne nochmalige Temperaturbehandlung, einen spezifischen elektrischen Widerstand von  $1,8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ . Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht wurde anschließend nochmals bei  $450^\circ\text{C}$  im Vakuum unter Standardbedingungen thermisch nachbehandelt. Der spezifische elektrische Widerstand der 50 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht lag nach der thermische Behandlung bei  $5,0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ . Er erreicht jedoch nicht die Werte im  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ -Bereich.

#### Zusammenfassung und Diskussion

Durch das Vorheizen des Substrates entstehen primäre kristalline Phasen. Daraus ist die elektrische Leitfähigkeit der Schichten erklärbar. Die Substrattemperatur während der Beschichtung bestimmt die Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit der aufwachsenden Schicht, die exponentiell mit der Temperatur steigt [Vog92]. Bei hohen Substrattemperaturen führt dies zur Bildung von vielen Keimen bei der Schichtabscheidung und damit im Anfangsstadium des Schichtwachstums zu kleinen Kristalliten. Die effektive Korngrenzenfläche pro Flächeneinheit ist hoch. Die elektrische Leitfähigkeit wird dadurch begrenzt. Durch die Temperaturbehandlung nach der Beschichtung kommt es wahrscheinlich in den Kristalliten zu Relaxationen im Kristallgitter und an den Korngrenzen. Es werden sekundäre kristalline Phasen gebildet. An den Korngrenzen kommt es zur Reduzierung der Potentialbarrieren. Es wird davon ausgegangen, dass die Ladungsträger bereits vor der thermischen Nachbehandlung in der Schicht vorhanden sind. Sie sind jedoch aufgrund der Störung im Gitter deutlich in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Durch die thermische Behandlung kann sich die

Beweglichkeit der Ladungsträger deutlich erhöhen, resultierend daraus steigt die elektrische Leitfähigkeit.

Die Schichtabscheidung bei niedriger Substrattemperatur zieht die Abscheidung von weitgehend nichtkristallinen Schichten mit der Bildung einer geringen Anzahl von Kristallkeimen aufgrund geringerer Keimbildungsgeschwindigkeit nach sich [Vog92]. Je nach Energieeintrag in das Plasma ist das Verhältnis der gebildeten Anatas- und Rutil-Keime verschieden. Darauf weist auch der Vergleich der unterschiedlichen Sputter-Modi in Abbildung 4.24 und 4.25 hin. Bei der thermischen Nachbehandlung, der sekundären Kristallisation, wird die Kristallitbildung vor allem durch die vorhandene Anzahl der Anatas-Keime bestimmt. Deren Wachstumsgeschwindigkeit ist höher als die vom Rutil [Mer11]. Sind in der Schicht wenige Anatas-Keime vorhanden, bilden sich durch das schnellere Kornwachstum große Kristallite.

Die exemplarische Untersuchung auf vorgeheiztem Substrat bildet noch keine Grundlage für die Entscheidung, ob eine Vorheizung der Substrate zweckmäßig ist.

## 4.6 Untersuchung der Struktur von $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigten die komplexe Abhängigkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten von den Parametern des Sputterprozesses, aber auch der thermischen Nachbehandlung. Besonders auffällig ist der starke Einfluss von Sauerstoff im Sputtergas, aber auch von geringen Sauerstoffmengen bei der thermischen Behandlung. Es kann erwartet werden, dass so geringe Anteile von Sauerstoff eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der kristallinen Struktur spielen. Die nachfolgenden Untersuchungen zur Struktur sollen Beiträge für ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten sein.

Die untersuchten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurden bei  $8\text{ }\mu\text{bar}$  mittels Puls-Magnetron-Sputtern bei einem Duty-Cycle von 0,75 abgeschieden (siehe Parameter Tabelle 4.23). Die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurden bereits in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben.

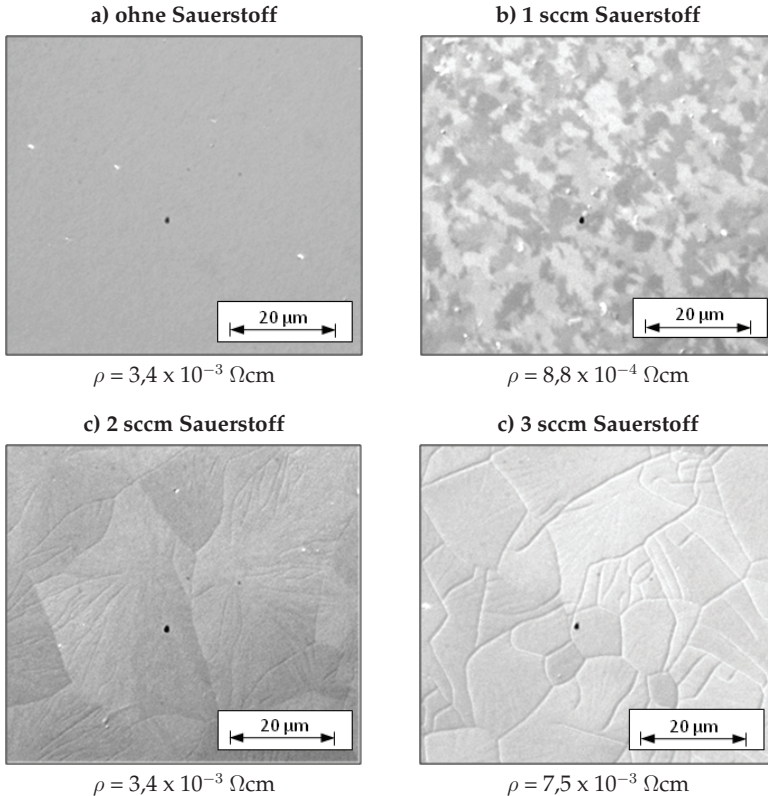
**Tabelle 4.23:** Parameter der Schichtabscheidung und thermischen Behandlung zur Untersuchung des Einflusses von zusätzlichem Sauerstoff auf das Gefüge von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten:

| $c_{\text{Nb}}$ [%] | Druck [ $\mu\text{bar}$ ] | Mode                 | $T_{\text{Temper}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\dot{V}_{\text{O}_2}$ [sccm] |
|---------------------|---------------------------|----------------------|--|-------------------------------|
| 5,7                 | 8                         | PMS, Duty-Cycle 0,75 | 450  | (0 ... 3)                     |

### 4.6.1 Morphologie der $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten und Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Oberflächenbeschaffenheit der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurde mittels Lichtmikroskopie im differentiellen Interferenz-Kontrast (DIK) untersucht. Tabelle 4.24 zeigt entsprechende Ergebnisse bei Variation des Sauerstoffflusses während des Sputterns. Der Zusatz von nur geringen Mengen Sauerstoff zum Prozessgas während des Sputterprozesses beeinflusst die Oberflächentopographie der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten in starkem Maße (siehe Abbildungen in Tabelle 4.24). Die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, die ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden wurde, zeigt eine Größe der Gefügebestandteile im nanokristallinen Bereich unter  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Die Oberfläche erscheint homogen, es ist keine Rissbildung erkennbar (siehe Abbildung a in Tabelle 4.24). Aus den XRD-Untersuchungen war festgestellt worden, dass es sich hier um ein Phasengemisch handelt, welches hauptsächlich aus Anatas mit geringem Anteil Rutil besteht.

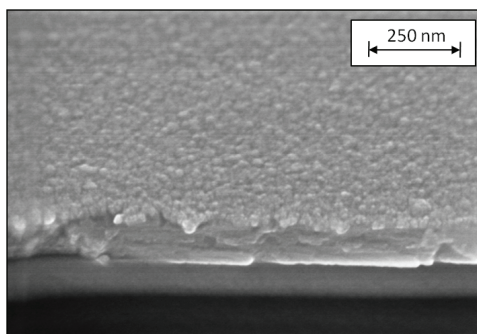
**Tabelle 4.24:** Lichtmikroskopische Aufnahmen (DIK) der Oberflächen der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, hergestellt mit unterschiedlichen Beimengungen von zusätzlichem Sauerstoff im Prozessgas; nach thermischer Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  im Hochvakuum:



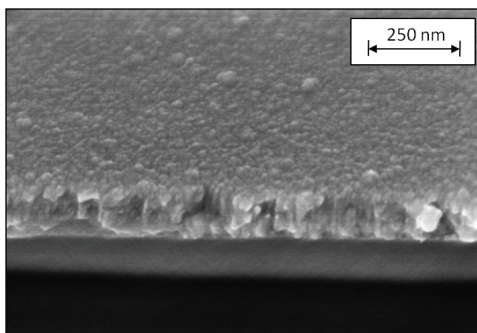
Durch Zugabe von 1 sccm Sauerstoff zum Prozessgas entsteht eine Oberflächenmorphologie mit deutlicher Zunahme der Korngröße bis in den Bereich (1 ... 4)  $\mu\text{m}$  (Abbildung *b* in Tabelle 4.24). Der spezifische elektrische Widerstand liegt mit  $8,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  in dem für TCOs typischen Bereich. Werden 2 sccm Sauerstoff zusätzlich zum Argon in das Sputtergas gegeben, bilden sich nach der thermischer Behandlung Gefügebestandteile mit einer Größe bis zu 15  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung *c* in Tabelle 4.24). Es werden vereinzelt Risse an den Grenzen der Gefügebestandteile sichtbar. Einige Risse verlaufen mitten durch die Gefügebestandteile. In Übereinstimmung damit wird ein höherer spezifischer elektrischer Widerstand von  $3,4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  bestimmt. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffflusses auf 3 sccm

erhöht sich die Größe der Gefügebestandteile auf  $20\text{ }\mu\text{m}$  und darüber hinaus (siehe Abbildung *d* in Tabelle 4.24). Die Rissbildung nimmt deutlich zu, der spezifische elektrische Widerstand steigt auf  $7,5 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}$  an. Die Oberflächenmorphologie der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten ist vergleichbar mit den bekannten Ergebnissen von undotierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten wie sie in [Glö06] gezeigt werden.

Die Mikrostruktur dieser Schichten wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 4.26 zeigt den Bruch und die Oberfläche von zwei  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten die ohne und mit einem zusätzlichem Sauerstofffluss von 2 sccm beim Sputtern abgeschieden wurden.



(a)



(b)

**Abbildung 4.26:** Oberfläche und Bruch der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten - Aufnahme der Sekundärelektronen mit REM nach der thermischen Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  im Vakuum;

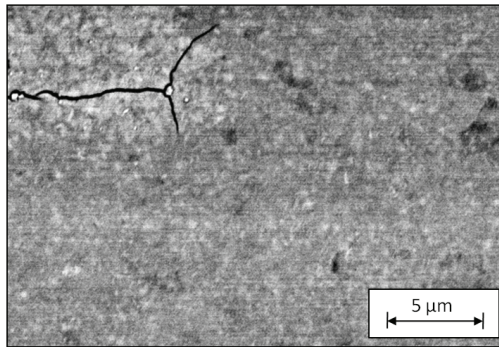
a)  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden,  $d = 92\text{ nm}$ ; b)  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  mit 2 sccm zusätzlichem Sauerstoff abgeschieden,  $d = 85\text{ nm}$ .

Die Oberflächenbeschaffenheit beider Schichten unterscheidet sich nicht wesentlich. Im Bruch werden jedoch Unterschiede sichtbar. Die ohne Sauerstoff hergestellte Schicht zeigt auch im Bruch ein feinkristallines Gefüge mit einer Kristallitgröße in der Größenordnung von wenigen Nanometern (Abbildung 4.26a). Im Gegensatz dazu zeigt die Schicht, die mit Sauerstoff hergestellt wurde, eine kolumnare Bruchmorphologie mit einer Kristallitgröße von ca. 50 nm (Abbildung 4.26b). Die für Anatas typische Morphologie der Oberfläche, wie sie zum Beispiel in Abbildung 2.18a sichtbar wurde, ist in diesen REM-Abbildungen nicht erkennbar. Dies ist wahrscheinlich auf die vergleichsweise geringe Schichtdicke zurückzuführen. Die Oberfläche der Schichten ist glatt, und es ist keine Porosität erkennbar.

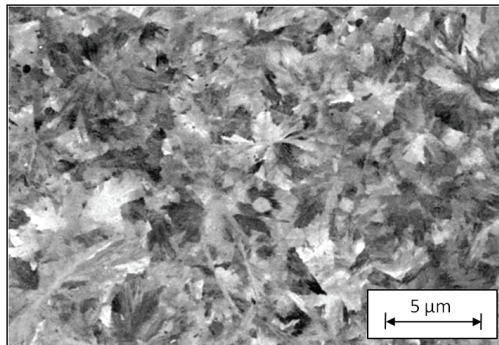
Die von den Schichten rückgestreuten Elektronen wurden im Orientierungs-kontrast des REMs aufgenommen (Abbildung 4.27). Aus diesen Bildern geht ein deutlicher Einfluss von Sauerstoff auf die Bildung der Kristallite hervor. Im Gegensatz zu der Abbildung 4.26, in der die Sekundärelektronen-Aufnahmen dargestellt sind, wird durch den Orientierungskontrast die Orientierung und der Größe der Kristallite erkennbar. Die Schicht, die ohne zusätzlichen Sauerstoff hergestellt wurde, zeigt eine homogene nanokristalline Struktur (Abbildung 4.27a). Eine bevorzugte Orientierung der Kristallite und damit eine Textur ist nicht ausgeprägt. Die Schicht, die mit 1 sccm zusätzlichem Sauerstoff im Sputtergas abgeschieden wurde, zeigt Kristallite mit einer Größe von (1 ... 5)  $\mu\text{m}$  (siehe 4.27b). Auch sie weisen keine bevorzugte Orientierung auf. Durch weitere Erhöhung der Sauerstoffzugabe während des Sputterprozesses bilden sich die in Abbildung 4.27c erkennbaren polykristallinen Komplexe. Das radiale Wachstum langgestreckter Kristallite von einem Zentrum aus wird als sphärolithische Kristallisation bezeichnet. Ein Keim ist Ausgangspunkt von radialem Wachstum in alle Richtungen. Diese Art der Kristallisation wird auch in sphärolithischem Gusseisen (Gusseisen mit kugelförmigen Graphiteinlagerungen, Kugelgraphit) beobachtet.

Die Verteilung der lateralen Korngrößen in den Schichten aus Abbildungen 4.27b und 4.27c zeigt Abbildung 4.28. Die Schicht, die mit 1 sccm zusätzlichem Sauerstofffluss hergestellt wurde, zeigt eine rechtsschiefe Häufigkeitsverteilung in einem Korngrößenbereich von (1 ... 20)  $\mu\text{m}$  mit einer Dominanz von (3 ... 6)  $\mu\text{m}$  großen Kristalliten. Es gibt wenige Kristallite, die größer als 15  $\mu\text{m}$  sind. Die Kristallite, die die sphärolithischen Aggregate bilden (Abbildung 4.27c), sind meist schmal, aber lang gewachsen. Diese erreichen Kornlängen bis zu 30  $\mu\text{m}$  und Kornbreiten von (2 ... 10)  $\mu\text{m}$ . Die am häufigsten auftretende laterale Korngröße beträgt (7 ... 8)  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 4.27c sind einige kleine Brüche an den Grenzen der Aggregate sichtbar. Eine Detailaufnahme der Morphologie eines Sphärolithes zeigt Abbildung 4.29. Die Bildung von Rissen erfolgt direkt an den Aggregatgrenzen der Sphärolithe. Die laterale Ausdehnung der Aggregate beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ . Anhand der Strukturuntersuchungen, insbesondere der Aufnahmen im Orientierungskontrast, wird die Komplexität der Zusammenhänge zwischen den elektrischen Eigenschaften, der Schichtstruktur und den Prozessparametern bei der Herstellung der Schichten deutlich.

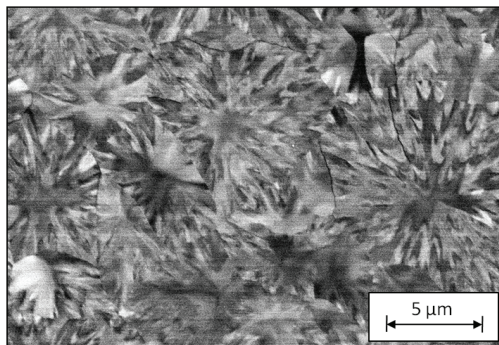




(a)

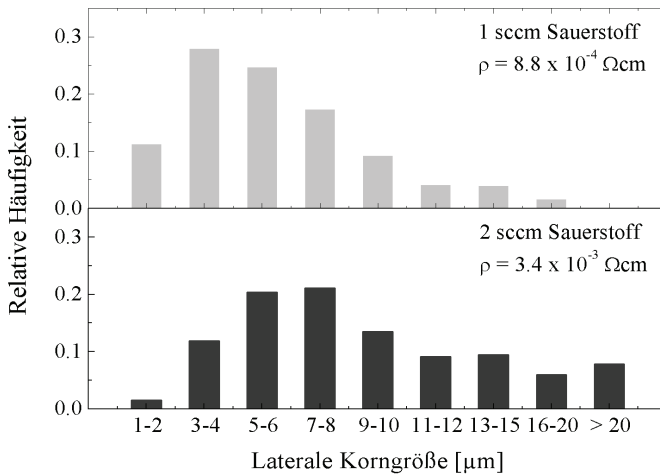


(b)

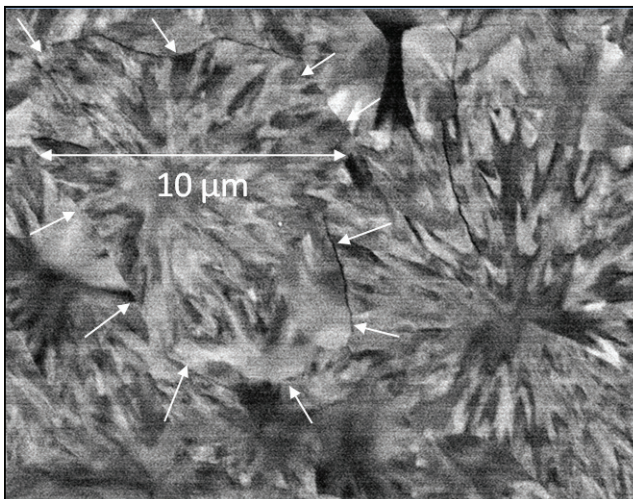


(c)

**Abbildung 4.27:** REM-Aufnahmen der rückgestreuten Elektronen im Orientierungs-Kontrast: Orientierung der Kristallite der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht bei unterschiedlich verwendeten Sauerstoffflüssen; a) ohne zusätzlichen Sauerstoff; b) 1 sccm zusätzlicher Sauerstoff; c) 2 sccm zusätzlicher Sauerstoff.



**Abbildung 4.28:** Relative Häufigkeit der lateralen Korngrößen in den  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, hergestellt mit 1 und 2 sccm zusätzlich Sauerstofffluss.



**Abbildung 4.29:** REM-Aufnahme im Orientierungskontrast: Detailaufnahme der Rissbildung an den Aggregatgrenzen einer  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, die mit 2 sccm Sauerstoff hergestellt wurde; laterale Ausdehnung des Sphärolithen  $10 \mu\text{m}$ .

## Zusammenfassung

Die lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Strukturuntersuchungen ergeben ein weitgehend übereinstimmendes Bild der Schichtmorphologie und der Abhängigkeit der Schichtstruktur von den Herstellungsbedingungen. Geringe Mengen Sauerstoff während der Herstellung beeinflussen in markanter Weise Korngröße und Kornwachstum der Schichten. Charakteristisch für die Abscheidung der Schichten bei Zufügung geringer Mengen Sauerstoff zum Sputtergas sind (5 ... 20)  $\mu\text{m}$  große sphärolitische Aggregate, deren langgestreckte nadelförmige Kristallite von einem Keim aus lateral wachsen. Der spezifische elektrische Widerstand nach dem Standardtempern ist bei einer geringfügig zusätzlichen Sauerstoffmenge von 1 sccm zum Sputtergas am geringsten. Mit zunehmendem Sauerstofffluss beim Sputtern erhöht sich die Kristallitgröße, ohne dass sich der Widerstand weiter reduziert. Im Gegenteil, der spezifische elektrische Widerstand steigt an. Gleichzeitig wird die Ausbildung von Rissen sichtbar. Durch die thermische Nachbehandlung kommt es bei der Phasenumwandlung von nichtkristallinen Schichten zu einer Dichteerhöhung [Mod06] und daraus folgend zu einer Volumenkontraktion. Durch die Abkühlung der Kristallite nach der thermischen Behandlung von 450°C auf Raumtemperatur erfolgt eine weitere Volumenkontraktion durch die Wärmeschrumpfung der Kristallite. Wie stark die Rissbildung sich zum Beispiel auf den Stromtransport in der Schicht auswirkt, wird offensichtlich durch die Größe der Kristallite beeinflusst.

4.6.2 Untersuchung der TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten mittels XPS

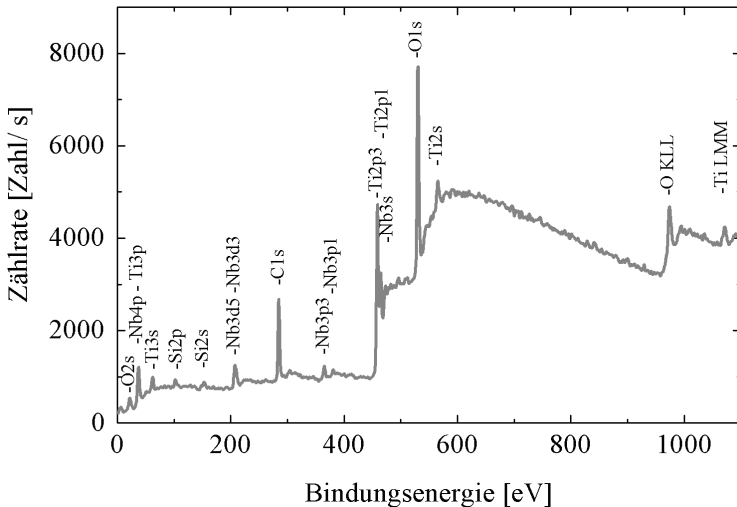
Aufschluss über die Wertigkeiten der in den TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten gebundenen Ionen sollte die Untersuchung der Schichten mittels Röntgen-Photoelektronen-spektroskopie (XPS) geben. Tabelle 4.25 zeigt die Bindungsenergien für Titan- und Niob-Ionen unterschiedlicher Wertigkeit.

**Tabelle 4.25:** Bindungsenergien für die Titan- und Niob-Ionen unterschiedlicher Wertigkeit:

| Peak             | Orbital | Bindungsenergie [eV] | Referenz              |
|------------------|---------|----------------------|-----------------------|
| Ti <sup>4+</sup> | p 3/2   | 458,7                | [HKY <sup>+</sup> 08] |
| Ti <sup>3+</sup> | p 1/2   | 456,9                | [HKY <sup>+</sup> 08] |
| Nb <sup>5+</sup> | d 5/2   | 207,5                | [HKY <sup>+</sup> 08] |
| Nb <sup>4+</sup> | d 3/2   | 206,5                | [HKY <sup>+</sup> 08] |
| Nb <sup>2+</sup> |         | 204,7                | [Nat10]               |

Die XPS-Spektren wurden von den gleichen TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten aufgenommen, die im Abschnitt 4.6.1 untersucht worden sind, und die Intensität der oben genannten Wertigkeiten gemessen. Abbildung 4.30 zeigt ein Übersichtsspektrum der Schicht, welche mit 1 sccm zusätzlichem Sauerstofffluss gesputtert wurde und die höchste Leitfähigkeit aufwies. Außerdem markieren sich Peaks von Sauerstoff und Silizium aus dem Substrat. Der für die XPS-Messungen nötige Materialabtrag erfolgte durch Argon-Ionen-Sputtern bei kleinstmöglichem Energieeintrag von 500 eV [Alb10].

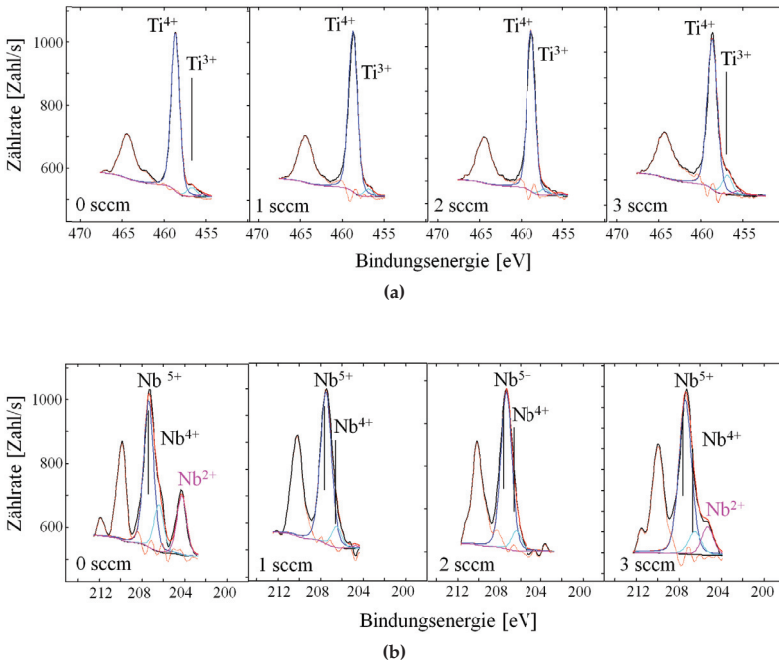
Es zeigte sich jedoch, dass auch diese geringe Energie bereits zu einer Modifizierung der Probenoberfläche führt. Der Argon-Ionenbeschuss reduziert das Oxid und führt zu einer Peakformverfälschung. Dies führt zu einer Beeinflussung der Peakanalyse. An der Probenoberfläche aufgenommene Ti- und Nb-Spektren besitzen eine geringere Halbwertsbreite als die Spektren, die nach dem Ionenbeschuss aufgenommen wurden [Alb10]. Die schärfsten Peaks wurden für die Betrachtung der Zustände der Ionen Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> und Nb<sup>5+</sup>, Nb<sup>4+</sup> und Nb<sup>2+</sup> Zustände gewählt. Abbildung 4.31 zeigt XPS-Detailspektren der *Ti-2p*- und *Nb-3d*-Zustände.



**Abbildung 4.30:** Beispiel eines XPS-Übersichtsspektrum einer  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht, hergestellt mit 1 sccm zusätzlichem Sauerstoff zum Sputtergas; thermische Behandlung unter Standardbedingungen bei  $450^\circ\text{C}$  im Vakuum;  $\rho = 8,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ; [Alb10].

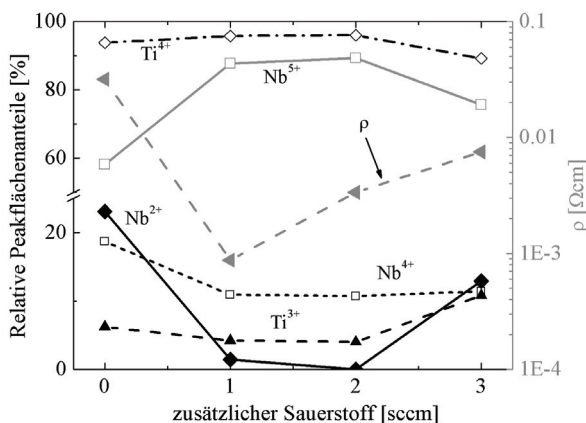
Die Spektren zeigen einen Hauptpeak für  $\text{Ti}^{4+}$  bei einer Bindungsenergie von 459 eV und einen Peak für  $\text{Ti}^{3+}$  mit einer geringeren Bindungsenergie von 457 eV. Bei Niob zeigen die Spektren für  $\text{Nb}^{5+}$  einen Hauptpeak bei 207,8 eV und einen schwachen Ansatz von  $\text{Nb}^{4+}$  bei einer niedrigeren Bindungsenergie von 206,5 eV. Des Weiteren zeigen die Spektren der Schichten, die ohne zusätzlichen Sauerstoff hergestellt wurden, und Schichten, die mit 3 sccm Sauerstoff im Prozessgas hergestellt wurden, einen deutlichen Peak für  $\text{Nb}^{2+}$  bei 204,7 eV.

Nach Aufnahme der Spektren wurden die Daten geglättet. Die Peaklagen und die Integralintensität wurden mit einer Gauß/Lorentz Funktion gefittet [Alb10]. Zur relativen Vergleichbarkeit der Spektren wurden die Peakflächen in Relation gebracht. Die XPS-Untersuchungen zeigen für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten eine Dominanz der Verbindungen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Daneben konnten die Verbindungen  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{NbO}_2$  nachgewiesen werden. Niob und Titan in metallischer Form wurde nicht nachgewiesen. Sauerstoff liegt als Bindungspartner von Titan und Niob vor [Alb10].



**Abbildung 4.31:** XPS-Detailspektren der a) Ti 2p-Peaks und b) Nb 3d-Peaks von TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten abgeschieden bei unterschiedlichen Sauerstofffluss im Prozessgas [Alb10].

In Abbildung 4.32 sind die relativen Anteile der Integralintensitäten der Wertigkeiten Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>2+</sup>, Nb<sup>4+</sup> und Nb<sup>5+</sup> dargestellt. Die Schicht, die ohne zusätzlichen Sauerstoff im Prozessgas während des Sputterns hergestellt wurde, zeigt neben Nb<sup>5+</sup> einen signifikanten Anteil an Nb<sup>4+</sup> und Nb<sup>2+</sup>. Titan liegt überwiegend in der Form Ti<sup>4+</sup> mit geringem Anteil an Ti<sup>3+</sup> vor. Der Einlass von (1 ... 2) sccm Sauerstoff führt in den TiO<sub>2</sub>:Nb-Schichten zum Anstieg von Nb<sup>5+</sup> und zur Reduzierung von Nb<sup>4+</sup> und Nb<sup>2+</sup>. Die Intensität von Ti<sup>3+</sup> wird ebenfalls reduziert. Bei einem Sauerstoffeinlass von 3 sccm im Prozessgas nehmen in den Schichten die Anteile der Wertigkeiten von Nb<sup>2+</sup> und Ti<sup>3+</sup> wieder zu.



**Abbildung 4.32:** Anteil der relativen Peakflächen in Abhängigkeit von zusätzlich verwendetem Sauerstoff im Prozessgas.

### Zusammenfassung

Aus der Untersuchung mit XPS wird deutlich, dass in den  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten Niob tatsächlich vorwiegend mit der Wertigkeit  $\text{Nb}^{5+}$  vorliegt. Ohne Sauerstoffzugabe beim Sputtern liegen neben  $\text{Nb}^{5+}$  signifikante Anteile  $\text{Nb}^{4+}$  und  $\text{Nb}^{2+}$  vor. Titan wird vorwiegend in den Wertigkeiten  $\text{Ti}^{4+}$  mit einem geringen Anteil  $\text{Ti}^{3+}$  gefunden. Zunehmender Sauerstofffluss beim Sputtern führt zum Anstieg von  $\text{Nb}^{5+}$ . Der Anteil der Wertigkeit  $\text{Nb}^{2+}$  wird stark reduziert. Bei einem Sauerstofffluss im Sputtergas von 3 sccm nimmt der Anteil  $\text{Nb}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$  überraschenderweise wieder zu.

So bestimmt vor allem der Anteil der Wertigkeit  $\text{Nb}^{5+}$  die Zahl der freien Elektronen in der Schicht und beeinflusst so die elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . Der spezifische elektrische Widerstand der Schichten korreliert sehr gut mit dem Anteil von Nb der Wertigkeit  $\text{Nb}^{5+}$  (siehe Abbildung 4.32). Die Untersuchung mit XPS gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, an welcher Stelle die Ionen im Gitter eingebaut sind und ob zum Beispiel der Einbau von  $\text{Nb}^{2+}$  auf einem Ti-Gitterplatz als Akzeptor wirkt.





# Kapitel 5

## Bewertung und Diskussion der Ergebnisse

Es wurden beispielhaft großflächig transparente leitfähige  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten abgeschieden, welche ein Potenzial für eine spätere Produktion von TCOs zu niedrigen Kosten zulässt. Bereits in dieser Phase wurden elektrische und optische Eigenschaften der Schichten erreicht, die für bestimmte Produkte eine sofortige Nutzung zuließen. Die Untersuchungen zeigten, dass die Schichteigenschaften vom gewählten Sputterverfahren und der thermischen Nachbehandlung und damit von einer Vielzahl von Parameter abhängen.

### 5.1 Einfluss der Dotierkonzentration

Wird die Konzentration des Dotiermaterials Niob in der Schicht erhöht, führt dies zu leitfähigeren Schichten. Die Zahl der generierten Ladungsträger ist direkt von der Dotierkonzentration Nb abhängig. Mit steigender Dotierkonzentration nimmt jedoch die Ladungsträgerbeweglichkeit ab. Der Extinktionskoeffizient wird ebenfalls unmittelbar von der Dotierkonzentration beeinflusst und steigt mit Erhöhung der Dotierkonzentration. Für eine Dotierkonzentration von 5,7% liegt die Ladungsträgerkonzentration bei ca.  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und damit in einem für TCOs typischen Bereich (zum Vergleich mit anderen TCOs siehe Tabelle 2.2). Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist mit ca.  $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für ein TCO niedrig und begrenzt die elektrische Leitfähigkeit der Schichten. Zwar beeinflusst die hohe Ladungsträgerkonzentration die Beweglichkeit der Ladungsträger, die Ursache für die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit ist jedoch hauptsächlich von der Struktur der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten bestimmt.

Die Untersuchungen zeigen, dass mit dem Target der niedrigen Dotierkonzentration ein spezifischer elektrischer Widerstand im unteren  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ -Bereich bei einem geringen Extinktionskoeffizienten von 0,009 möglich ist.

Schichten, die vom Target der hohen Dotierkonzentration abgeschieden wurden, zeigen einen spezifischen elektrischen Widerstand im oberen  $10^{-4} \Omega\text{cm}$ -Bereich. Diese Schichten weisen jedoch eine deutlich höhere Absorption auf. Der Extinktionskoeffizient beträgt für die hier untersuchte elektrisch leitfähigste Schicht 0,032.

## 5.2 Einfluss des Prozessdrucks

Der Prozessdruck während der Schichtabscheidung hat entscheidenden Einfluss auf die Bildung der kristallinen Phase von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  und das Kristallisationsverhalten bei der thermischen Nachbehandlung. Erfolgte die Abscheidung bei einem hohen Sputterdruck von  $8 \mu\text{bar}$ , erfolgt die Bildung von reinem Anatas. In dieser Hinsicht verhalten sich die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten äquivalent zu undotierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit dem selben Verfahren abgeschieden werden [Glö06].

## 5.3 Einfluss des Duty-Cycles

Bei gepulster Energieeinspeisung hat der Duty-Cycle deutlichen Einfluss auf die Bildung der kristallinen Phasen in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . Mit sinkendem Duty-Cycle kommt es zur Erhöhung des Phasenanteils Rutil in den Schichten. Damit verbunden ist die Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Schichten. Der Anteil Rutil bewirkt einen reduzierten Extinktionskoeffizienten, die Schichten werden absorptionsärmer. Auch hier verhält sich  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  ähnlich wie undotiertes  $\text{TiO}_2$ . Ein verringerter Duty-Cycle führt zu verstärktem Ionenbombardement der aufwachsenden Schicht und erzeugt Punktdefekte, wodurch die Keimdichte erhöht wird. Es kommt zum Wachstum von dichteren Schichten. Die bevorzugte Bildung von Rutil ist durch den erhöhten Ionenbeschuss beim PMS erklärbar.

## 5.4 Thermische Nachbehandlung

Die Temperatur bei der thermischen Nachbehandlung leitet die Kristallisation in der Schicht ein und bestimmt die Phasenbildung der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten. Es wurden  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  thermisch in unterschiedlichen Atmosphären behandelt. In den kristallinen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurde hauptsächlich Anatas nachgewiesen. Schichten, die im Hochvakuum thermisch nachbehandelt wurden, zeigten die geringsten spezifischen elektrischen Widerstände. Bemerkenswerter Weise führte die thermische Behandlung im Feinvakuum zu schlecht leitenden Schichten, da hier Sauerstoff im Restgas zur Oxidation der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten führt. Aus diesem Grund ist die thermische Behandlung an Luft ebenfalls nachteilig. Die thermische Behandlung in Wasserstoff-Atmosphäre führt zu  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die gut elektrisch leitfähig sind und im Vergleich

zu im Hochvakuum behandelten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten einen niedrigeren Extinktionskoeffizienten aufweisen. Allerdings ist die Stabilität der Eigenschaften über einen langen Zeitraum bisher nicht untersucht, insbesondere für die in Wasserstoff getemperten Schichten. Eine Störung der Anatas-Bildung durch die Dotierung wie sie bei photokatalytischen Schichten beobachtet wurde, konnte in den durchgeführten Untersuchungen nicht festgestellt werden.

## 5.5 Einfluss der Schichtdicke

Der spezifische elektrische Widerstand ist bei 480 nm dicken Schichten im Vergleich zu solchen mit einer Schichtdicke von 92 nm etwas höher und liegt in der Größenordnung  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Das Widerstandsminimum, dass durch die Zugabe von Sauerstoff beim Sputtern bestimmt wird, verschiebt sich mit Zunahme der Schichtdicke. Der optimale Sauerstofffluss liegt für eine 480 nm dicke Schicht bei 2 sccm. Schichten mit einer Schichtdicke über 250 nm Schichtdicke wachsen und kristallisieren nicht homogen über den gesamten Dickenbereich. Ursache ist wahrscheinlich die Zunahme des Anteils von Keimen in der Schicht infolge der Substraterwärmung während des Beschichtungsprozesses. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ist deshalb bei dicken Schichten nur schwer möglich, da hierfür momentan noch geeignete Auswerte-Modelle fehlen. Die Absorption einer 480 nm dicken  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht auf Borofloat-Glas liegt im sichtbaren Spektralbereich unter 15%. Mit Zunahme der Schichtdicke nimmt die Reflexion im infraroten Spektralbereich deutlich zu.

## 5.6 Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff

Sehr geringe Mengen von zusätzlichem Sauerstoff im Prozessgas wirken sich in unerwartet starkem Maße auf Struktur und Gefügeeigenschaften und damit auf die optischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  aus.

In Tabelle 5.1 sind die Einflüsse von Sauerstoff im Sputtergas auf Gefüge und Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  dargestellt. Durch den Sauerstoff werden vor allem Kristallitgröße, kristalline Phase nach der thermischen Behandlung (bei entsprechender Temperatur) und die Morphologie der Schichten beeinflusst.

Die Schichten weisen keine Textur auf. Eine Anisotropie von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in den Eigenschaften konnte durch die angewendeten Untersuchungsmethoden nicht festgestellt werden. Die Auswirkungen der Risse auf den Ladungsträgertransport und die Stabilität der Schichteigenschaften ist nicht untersucht worden.

**Tabelle 5.1:** Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten in Abhängigkeit von zusätzlichem Sauerstoff im Sputterprozesses

| Sauerstoff | Vorgänge   |
|------------|--|
| 0 sccm     | Der vergleichsweise hohe Extinktionskoeffizient weist auf Abweichungen in der Stöchiometrie hin. Die Zahl der Sauerstoffleerstellen beeinflusst den spezifischen elektrischen Widerstand. An den Sauerstoffleerstellen können die generierten Ladungsträger rekombinieren, wodurch der relativ hohe spezifische elektrische Widerstand von $3,2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ resultiert. Darüber hinaus ist durch die sehr kleinen Kristallite, die im Nanometer-Bereich liegen, die effektive Korngrenzfläche sehr hoch. |
| 1 sccm     | Durch den Sauerstoff werden Sauerstoffleerstellen besetzt und deren Zahl dadurch verringert. Der spezifische elektrische Widerstand wird auf $8,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ reduziert. Die Kristallitgröße nimmt auf (3 ... 6) $\mu\text{m}$ deutlich zu, die effektive Korngrenzfläche nimmt ab.  |
| 2 sccm     | Es bilden sich sphärolitische Aggregate mit einer Größe bis zu 15 $\mu\text{m}$ und Risse an den Aggregatgrenzen. Die Risse stellen zusätzliche Barrieren für den Ladungsträgertransport dar. Der spezifische elektrische Widerstand betrug $3,4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .   |
| 3 sccm     | Die Größe der Gefügebestandteile erhöht sich auf über 20 $\mu\text{m}$ , verbunden mit einer Zunahme der Rissbildung in den Aggregaten und an den Aggregatgrenzen. Der spezifische elektrische Widerstand erhöht sich auf $7,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .   |

## 5.7 Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen ergeben ein Bild, wie die optischen und elektrischen Eigenschaften von der Struktur der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht abhängen. In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen qualitativ und quantitativ zusammengefasst. Einige Eigenschaften wurden nur abgeschätzt, wobei die messbaren elektrischen und optischen Eigenschaften sowie die Ergebnisse der Strukturuntersuchung mittels XRD und Lichtmikroskopie zugrunde gelegt worden sind. Dies betrifft die Zahl der Sauerstoffleerstellen, die effektive Korngrößenfläche und die qualitative Einschätzung der Rissbildung in den Schichten.

**Tabelle 5.2:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten;

Wertung der Abschätzung: Einfluss ist „+“ wenig/ schwach/ niedrig; „++“ mittel; „+++“ viel/ stark/ hoch; Angabe des Extinktionskoeffizienten für 550 nm:

| Eigenschaften  | Sauerstoff           |                      |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | 0 sccm               | 1 sccm               | 2 sccm               | 3 sccm               |
| Sputter-Mode   | gepulst              | gepulst              | gepulst              | gepulst              |
| Spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ] | $3,2 \times 10^{-2}$ | $8,8 \times 10^{-4}$ | $3,4 \times 10^{-3}$ | $7,5 \times 10^{-3}$ |
| Extinktionskoeffizient                                     | 0,163                | 0,016                | 0,01                 | 0,008                |
| Gefüge-Größe [ $\mu\text{m}$ ]                             | < 1                  | (3 ... 6)            | < 15                 | > 20                 |
| kristalline Phasen   | Anatas/ Rutil        | Anatas               | Anatas               | Anatas               |
| Sauerstoffleerstellen                                      | +++                  | ++                   | +                    | (+)                  |
| effektive Korngrößenfläche                                 | +++                  | ++                   | +                    | +                    |
| Rissbildung  | (+)                  | +                    | ++                   | +++                  |
| Wertigkeit der Ionen                                       |                      |                      |                      |                      |
| Anteil $\text{Nb}^{2+}$                                    | +++                  | -                    | -                    | ++                   |
| Anteil $\text{Nb}^{4+}$                                    | ++                   | +                    | +                    | +                    |
| Anteil $\text{Nb}^{5+}$                                    | ++                   | +++                  | +++                  | +++                  |
| Anteil $\text{Ti}^{3+}$                                    | +                    | +                    | +                    | ++                   |

$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten in der Anatas-Modifikation mit einem hohen Anteil  $\text{Nb}^{5+}$  und wenigen Rissen in der Schicht zeigen den geringsten spezifischen elektrischen

Widerstand. Die elektrischen Eigenschaften kristalliner  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten werden hauptsächlich bestimmt durch:

- die Struktur der Schichten, insbesondere der Phase Anatas und dem Anteil  $\text{Nb}^{5+}$
- die Zahl und Art der Punktdefekte, das bedeutet vor allem der Sauerstoffleerstellen  $V_{\text{O}}^*$ ,  $V_{\text{O}}^{**}$  und substituiertes  $\text{Nb}_{\text{Ti}}$
- die Korngrenzen mit der dadurch auftretenden Trappedichte und der Höhe der Potentialbarrieren
- die Größe der Kristallite und deren räumliche Anordnung.

Durch die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas wurde der starke Einfluss auf die Struktur und die elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  sichtbar. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, an den Schichten Untersuchungen hinsichtlich der Zahl, der Art der wirkenden Defekte und der Bildungsenthalpie durchzuführen. Die Bildung von Defekten, insbesondere die Bildung von Punktdefekten in  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe ist sehr komplex [NPSK<sup>+</sup>06]. Höherdimensionale Defekte wie die Phasenübergänge an Korngrenzen werden in dieser Arbeit ebenfalls nicht betrachtet. Es sei an dieser Stelle nur angemerkt, dass die Phasenübergänge hinsichtlich ihrer Beschaffenheit ebenfalls deutlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  haben.

Das Puls-Magnetron-Sputtern ist durch die spezifische Beschaffenheit des Targets nicht zwingend notwendig. Es wurde jedoch erkannt, dass das PMS gezielt zur Optimierung der optischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  eingesetzt werden kann. Durch den gewählten Duty-Cycle kann der Anteil Rutil in den Schichten eingestellt werden. Auf diese Weise kann der Brechungsindex von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  bei gleichbleibender Stöchiometrie über einen gewissen Bereich gestellt werden.

Transparentes leitfähiges  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  kann nach den Ergebnissen dieser Untersuchung unter folgenden Bedingungen hergestellt werden:

- Dotierkonzentration des Targets ca. (2 ... 6) at.-% Niob
- Schichtabscheidung bei hohem Prozessdruck, zum Beispiel bei 8  $\mu\text{bar}$
- Zugabe von geringen Mengen zusätzlichen Sauerstoffs zum Gesamtgasfluss im Sputterprozess
- Einsatz des DC-Sputterns für Schichten, die auf minimalen spezifischen elektrischen Widerstand optimiert werden sollen
- Einsatz des Puls-Magnetron-Sputtern für Schichten, die auf niedrige Absorption optimiert werden sollen
- Thermische Nachbehandlung im Hochvakuum bei Temperaturen von 450°C zur Einstellung der geeigneten Kristallinität.

# Kapitel 6

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung transparenter leitfähiger  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten durch industriell einsetzbare Abscheidungsverfahren. Die Eignung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  als potentiell TCO-Material sollte bewertet werden. Die Untersuchungen wurden an einer produktionsnahen Pilot-Sputteranlage mit Substratdurchfahrt ausgeführt. Die Anlage, die mit Magnetronsystemen, Prozesssteuer- und Regelungstechnik ausgestattet ist, entspricht dem fortgeschrittenen Stand der großflächigen Glasbeschichtungstechnik.

Die Schichten wurden mittels Gleichstrom- und Puls-Magnetron-Sputtern hergestellt. Es wurde ein zweistufiger Prozess für die Herstellung der Schichten gewählt, in dem in einem ersten Schritt weitgehend nichtkristalline  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten abgeschieden wurden, die in einem thermischen Nachbehandlungsschritt in kristalline Phasen überführt wurden. Die Schichteigenschaften wurden in Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern für den Sputterprozess und für die thermische Nachbehandlung untersucht. Aus der Vielzahl von Einflüssen der Parameter für die Schichtabscheidung und die thermische Behandlung der Schichten können nunmehr Bedingungen für eine Herstellung transparenter leitfähiger  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten auf großer Fläche definiert werden. Als wichtige Einflussgrößen erwiesen sich der verwendete Sauerstofffluss während der Schichtabscheidung, der eingestellte Duty-Cycle und die Temperatur während der thermischen Nachbehandlung. Die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  werden wesentlich beeinflusst durch:

- **Dotierung des Targets:**

Dotier-Konzentration, Mobilität der Ladungsträger, Lage des Fermi-Niveaus.

- **Sputterprozess:**

Druck, Sputter-Mode, Duty-Cycle, Wärmeeintrag durch das Plasma, zusätzliche Prozessgase wie Sauerstoff oder Wasserstoff.

- **Wärmebehandlung:**

Temperatur, Atmosphäre, Haltezeit und Zeitverlauf während der Schichtabscheidung und der thermischen Nachbehandlung.

- **Substrat:**

Auswirkung von Rauheit, thermischer Ausdehnung und Diffusion von Verunreinigungen auf Keimbildung, Kristallwachstum, -orientierung und -bildung.

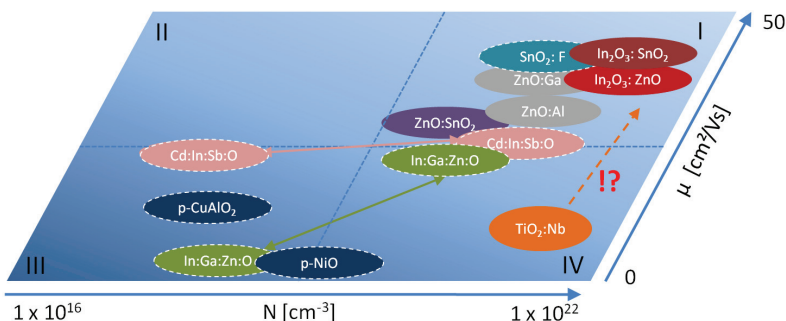
Durch die Höhe der Dotierung des Targets mit Nb wird vor allem die maximal mögliche Ladungsträgerkonzentration und damit die erreichbare Leitfähigkeit bestimmt. Bei den Sputterbedingungen bestimmen vor allem der Druck und die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas die Bildung von Anatas nach der thermischen Behandlung. Die thermische Ausdehnung des Substrates spielt vor allem bei der Abkühlung der Schichten nach der Phasenumwandlung eine wesentliche Rolle. Hier sind an den Ausdehnungskoeffizient von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  angepasste Substrate vorteilhaft. Während der thermischen Nachbehandlung erfolgt neben der Phasenumwandlung der nichtkristallinen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten ein Ausheilen von Defekten. Korngrenzen, Schichtdicke und Kristallitgröße bestimmen die effektive Korngrenzenfläche. Im Interesse guter elektrischer Eigenschaften soll die Korngrenzenfläche möglichst klein sein, wodurch die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöht wird. Die elektrischen und optischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten werden durch Art und Beschaffenheit der Kristallite bestimmt. Deren Formation ist ein komplexer Vorgang unter der Wirkung der oben genannten Einflussfaktoren.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten durch DC- oder Puls-Magnetron-Sputtern auf großer Fläche homogen hergestellt werden können. Bereits ohne Optimierung konnten solche elektrischen und optischen Eigenschaften erreicht werden, die an den Bereich der etablierten Materialsysteme ITO und  $\text{ZnO:Al}$  heranreichen.

Abbildung 6.1 zeigt, wie die mit der erarbeiteten Labortechnologie hergestellten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten im Vergleich zu anderen bekannten Materialsystemen von TCOs zu bewerten sind. Bezüglich der Ladungsträgerkonzentration reiht sich  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in die Reihe der TCOs mit der höchsten Ladungsträgerkonzentration ein. Im Bezug auf die Beweglichkeit der Ladungsträger liegt  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  im unteren Bereich der genutzten Materialien. Mit den Schichteigenschaften, die in diesen Untersuchungen erreicht wurden, können bereits die Anforderungen bestimmter Produkte wie zum Beispiel transparente Elektroden erfüllt werden. Für die Anwendung in der transparenten Elektronik muss die Beweglichkeit der Ladungsträger deutlich verbessert werden.

Die Eigenschaften der gesputterten Schichten lassen sich mit den aus der großflächigen Glasbeschichtung verfügbaren Mitteln und Methoden gut reproduzieren. Die Magnetron-Sputtertechnik verfügt über technische Ausrüstungen und verfahrenstechnische Mittel zur Skalierung der Substratgröße bis in den Bereich mehrerer Meter. Der Einfluss der Prozessparameter Druck, Duty-Cycle beim PMS, Sauerstoffzusatz zum Prozessgas beim Sputtern und der Parameter der thermischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten wurde in ihren Trends gezeigt.





**Abbildung 6.1:** Einordnung von gesputterten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten hinsichtlich ihrer Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit; Die gestrichelt umrandeten TCOs sind nicht mit Sputterverfahren hergestellt; mit „p“ gekennzeichnete TCOs sind p-Leiter; [FM10], [Gl99], [Fh11].

## Ausblick

Ziel der Arbeit war es, das Potenzial des neuen und wenig untersuchten Materials  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  für die Nutzung als TCO und die Vereinbarkeit mit der Schichtdarstellung durch Magnetron-Sputtern beurteilen zu können. Die Frage der Ausarbeitung eines geeigneten Sputter-Verfahrens für Anforderungen der Schichtherstellung im großtechnischen Maßstab stand nicht im Fokus. Die Festlegung eines Beschichtungs- und thermischen Nachbehandlungs-Verfahrens sollte nur in dem Maße erfolgen, wie es für die Herstellung und Untersuchung transparenter leitfähiger Schichten aus  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  erforderlich war.

So war ein Arbeitsergebnis, ein stofflich geeignetes Ausgangsmaterial für das Target für die Untersuchungen zu finden, nicht aber ein solches, was eine hohe Beschichtungsrate ermöglicht. Aus diesem Grunde wurde ein oxidisches Material für das Target gewählt, das durch einen Sinterprozess mit herkömmlichen Mitteln herstellbar ist. Daraus ergab sich eine deutliche obere Grenze für die erreichbare Beschichtungsrate. Die Weiterentwicklung der in dieser Arbeit geschaffenen Labortechnologie erfordert an dieser Stelle grundsätzliche Maßnahmen. So könnte ein erster Schritt darin bestehen, auf einen rohrförmigen Kühlkörper geeignetes oxidisches Ausgangsmaterial aufzuspritzen und dieses rohrförmige Target während der Beschichtung rotierend zu betreiben. Eine solche als Rohr-Magnetron bezeichnete Anordnung würde die Erhöhung der anwendbaren Leistungsdichte auf dem Target und damit der Beschichtungsrate um etwa den Faktor fünf erlauben. Eine noch weitergehende Entwicklungsstufe könnte der Übergang von dem jetzt oxidischen Target zu einem metallischen Titantarget darstellen, das dann in einer reaktiven Sauerstoff-Atmosphäre betrieben werden müsste. Die Dotierung mit Niob könnte durch ein zweites benachbart angeordnete-

tes Magnetron erreicht werden mit dem zusätzlichen Vorteil, dass jede beliebige Dotierung mit rein elektrischen Mitteln reproduzierbar erreicht werden kann. Dieses reaktive Sputtern beinhaltet die Zielstellung, die Beschichtungsrate um etwa den Faktor zehn zu erhöhen. Es ist offensichtlich, dass solche Maßnahmen zur Erhöhung der Beschichtungsrate nochmals einen nennenswerten Aufwand für die Verfahrensentwicklung bedeuten, wobei auch hier an den entwickelten Stand der Glasbeschichtungstechnologie angeknüpft werden kann.

Weitere Fragen zur Weiterentwicklung beinhalten die Verknüpfung des eigentlichen Abscheideprozesses durch Sputtern mit der thermischen Behandlung der Schichten. Die Frage, ob die Aufspaltung in zwei Prozessschritte beizubehalten ist oder von vornherein die Abscheidung kristalliner Schichten auf geheizte Substrate zweckmäßig erscheint, wurde bewusst im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet. Diese Fragestellung hat nicht nur wirtschaftliche Produktivitätsaspekte. Auch die beobachtete Rissbildung mit möglichen Auswirkungen auf die begrenzte elektrische Leitfähigkeit oder eventuelle Bergrenzung der Stabilität der Schichten sind in Betracht zu ziehen. Schließlich müssen ebenso für eine verfahrenstechnische Optimierung Anforderungen, die sich aus einer angestrebten Produktentwicklung ergeben, Berücksichtigung finden.

Die gefundenen Parameterabhängigkeiten lassen eine Optimierung der Schicht in Richtung optimaler elektrischer oder optischer Eigenschaften zu. Für eine mögliche Fortführung der Untersuchungen ergeben sich nächste Schritte:

- Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten,
- Untersuchung der gezielten Beeinflussung der Kristallitbildung, Untersuchung der Möglichkeit der gesteuerten Kristallisation,
- Untersuchung der Auswirkungen von unterschiedlichen Temperaturregimen auf die Kristallisation sowie der Haltezeit bei der thermischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ,
- Untersuchungen zur Direktabscheidung von kristallinen  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  auf geheiztem Substrat,
- Übergang zu Targetmaterialien und -konstruktionen, die eine Hochrateabscheidung ermöglichen und damit eine quantitative Senkung der Herstellungskosten von TCOs auf der Basis von  $\text{TiO}_2$  in Aussicht stellen.

# Kapitel 7

## Thesen

- Niob dotiertes Titanoxid wurde erstmals im Jahre 2005 von Furubayashi et al. im Labormaßstab als Alternative zu dem kostenintensiven und ressourcenbegrenzten TCO ITO untersucht. Die kleinformigen Proben wurden mit Laserstrahlverdampfung beschichtet und erreichten elektrische und optische Eigenschaften, die den bekannten TCO-Materialien entsprechen. Die Ergebnisse waren Motivation, um in der vorliegenden Arbeit die Frage zu entscheiden, ob ein skalierbares, für große Substratflächen geeignetes Magnetron-Sputterverfahren Schichten ähnlicher Qualität herzustellen gestattet. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Magnetron-Sputtern die Abscheidung von transparenten leitfähigen Niob-dotiertem Titanoxid ermöglicht und Potenzial für die Entwicklung industrietauglicher Verfahrensvarianten für  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  aufweist.
- Unter Verwendung einer industrienahen Durchlauf-Sputteranlage wurde ein Labor-Verfahren entwickelt, welches in einem ersten Schritt die Abscheidung geeigneter nichtkristalliner  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten erlaubt, die danach während der thermischen Nachbehandlung die Bildung kristalliner TCO-Schichten ermöglicht. Die Beschichtungen erfolgten auf einer Nutzfläche von  $(300 \times 300) \text{ mm}^2$ . Die technischen Einrichtungen und verfahrenstechnischen Methoden zur weiteren Skalierung bis in den Bereich von einigen Metern sind aus der Glasbeschichtungstechnik bekannt und können auf TCOs übertragen werden.
- Das Labor-Verfahren nutzt wahlweise Gleichstrom- oder Puls-Magnetron-Sputterverfahren und basiert auf einem aus einzelnen Platten aufgebauten elektrisch leitfähigen oxidischen Target, das mit üblichen Sinterverfahren hergestellt werden kann. Dabei wurde von vornherein eine Beschränkung der maximalen Abscheiderate auf  $12 \text{ nm} \times \text{m}/\text{min}$  akzeptiert. Wege zur Steigerung der Beschichtungsrate im Interesse der Verringerung der Beschichtungskosten können ebenfalls aus dem fortgeschrittenen Stand der Sputtertechnik für die Glasbeschichtung abgeleitet werden.
- Der Schwerpunkt der Untersuchungen war darauf gerichtet zu erkunden,

welche Parameter des Sputterprozesses und der thermischen Behandlung bestimmend für die elektrischen und optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten sind. Als Haupteinflussgrößen erwiesen sich die Dotierkonzentration des Targets, der Prozessdruck während des Sputterns, die Zugabe geringer Mengen von Sauerstoff zum Sputtergas, die maximale Temperatur, Zeitablauf und Atmosphäre der thermischen Behandlung.

- Die Dotierkonzentration Nb in  $\text{TiO}_2$  bestimmt die elektrischen und optischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ . Je höher die Dotierkonzentration ist, umso höher sind die Ladungsträgerkonzentration und die Absorption der Schicht. Mit steigender Dotierkonzentration wird die Ladungsträgerkonzentration in der Schicht erhöht, die Ladungsträgerbeweglichkeit wird reduziert.
- Zusätzlicher Sauerstoff im Prozessgas beim Sputtern führt zu Schichten, deren Zusammensetzung die Stöchiometrieabweichung des Targets weitgehend kompensiert. Das Zusatzgas beeinflusst mit einem Anteil von weniger als 1% in unerwartet starkem Maße Kristallisationsverhalten und Gefüge der Schichten. Unterstöchiometrische  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten weisen geringe Anteile Rutil auf, mit steigendem Sauerstofffluss werden die Schichten Anatas.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten, die mit vergleichsweise hohem Anteil zusätzlichen Sauerstoffs hergestellt wurden, zeigen nach thermischer Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  sphärolithische Kristallisation und neigen zu stärkerer Rissbildung an den Aggregatgrenzen. Die Größe der Gefügebestandteile nimmt mit steigendem Sauerstofffluss zu. Die Auswirkungen der Rissbildung, insbesondere die Begrenzung des spezifischen elektrischen Widerstandes muss weiter untersucht werden.
- Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  ist abhängig vom Anteil der Anatas-Phase in der Schicht und von der effektiven Korngrenzenfläche pro Flächeneinheit der Schicht. Die effektive Korngrenzenfläche wird von zusätzlichem Sauerstoff während des Sputterprozesses beeinflusst.
- Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  ist weiter abhängig vom Anteil der Wertigkeit  $\text{Nb}^{5+}$  in der Schicht. Der Anteil der fünfwertigen Ionen ist ebenfalls abhängig vom zusätzlichen Sauerstoff während des Sputterprozesses. Je höher der Anteil der Wertigkeit  $\text{Nb}^{5+}$  ist, umso leitfähiger ist die  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schicht.
- Aus der Sicht der Leitfähigkeit erlaubt das Target das Gleichstrom-Sputtern für die untersuchten Nb-Dotierkonzentrationen von 1,6 at.-% und 5,7 at.-%. Das Gleichstrom-Sputtern führt zu den am wenigsten gestörten  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten mit hoher Kristallinität. Die erreichten minimalen spezifischen elektrischen Widerstände lagen bei  $7,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  mit einem Extinktionskoeffizient von 0,02 bei 550 nm. Die Anwendung des Puls-Magnetron-Sputtern bewirkt prozessbedingt mit kleiner werdendem Duty-Cycle die Erhöhung des Ionenbombardements und führt damit zu stark gestörten und dichten

Schichten, wodurch eine anteilige Rutil-Bildung begünstigt wird. Das manifestiert sich in einer Verringerung des Extinktionskoeffizienten, d.h. einer Verringerung der Absorption in den Schichten. Der minimale spezifische elektrische Widerstand der Schichten beträgt  $8,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  mit einem Extinktionskoeffizienten von 0,016 für 550 nm.

- Der erreichte Arbeitsstand auf der Grundlage der angewandten Labortechnologie rechtfertigt eine Fortsetzung der Arbeit. Der Übergang von der hier verwendeten Labortechnik zu einer produktionstauglichen Herstellungstechnologie erfordert eine Erhöhung der Beschichtungsrate im Interesse einer kostengünstigen Schichtherstellung. Die Untersuchungen sollten weiterhin die Frage entscheiden, ob der zweistufige Prozess der Herstellung von nichtkristallinen Schichten und deren Umkristallisierung beizubehalten oder die direkte Abscheidung kristalliner Schichten auf geheiztem Substrat vorzuziehen ist. Die Rolle der beobachteten Rissbildung, die eng mit der Schrumpfung der Schicht während der Phasenumwandlung verbunden ist, und deren Auswirkungen auf minimale erreichbare Flächenwiderstände und Langzeitstabilität wird dabei eine wichtige Rolle spielen. Untersuchungswürdig wäre auch der Einfluss von Wasserstoff auf die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  mit Blick auf eine weitere Reduzierung der Absorption.
- Das Magnetron-Sputtern erscheint als geeignetes Verfahren zur großflächigen Abscheidung von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  im industriellen Maßstab. Es bietet durch Anpassung der erkannten Prozessparameter auch die Möglichkeit, das Verfahren entsprechend unterschiedlichen Produktanforderungen zu optimieren.



# Kapitel 8

## Formelzeichen und Abkürzungen

| Formel-<br>zeichen | Bedeutung   | Einheit           |
|--------------------|---|-------------------|
| $a_0^*$            | Bohrscher Radius  | nm                |
| $A_{KG}$           | Flächeninhalt der Korngrenze  | cm <sup>2</sup>   |
| $A_{KGeff}$        | Effektive Korngrenzenfläche bezogen auf 1 cm <sup>2</sup> Schichtfläche | cm <sup>2</sup>   |
| B                  | Magnetfeldstärke  | T                 |
| $c_x$              | Konzentration von „x“   | %                 |
| d                  | Schichtdicke  | nm                |
| $d_k$              | Kristallitdurchmesser bzw. -kantenlänge                                 | nm                |
| DDR                | dynamische Beschichtungsrate  | nm×m/min          |
| DOS                | engl. <i>density of states</i> , Zustandsdichte                         | eV                |
| $E_{AD}$           | Aktivierungsenergie eines Donators                                      | eV                |
| $E_B$              | Energie der Potentialhöhe   | eV                |
| $E_C$              | Energie des Leitungsbandes  | eV                |
| $E_D$              | Energie des Defekt-Niveaus  | eV                |
| $E_F$              | Energie des Fermi-Niveaus   | eV                |
| $E_{Fi}$           | Energie des intrinsischen Fermi-Niveaus                                 | eV                |
| $E_n$              | Energie des Elektrons auf der n-ten Bahn                                | eV                |
| $E_t$              | Energie der Traps   | eV                |
| $E_G$              | Energie des Bandabstandes, Bandlücke                                    | eV                |
| $E_{gestrt}$       | Energie des gestörten Festkörpers                                       | eV                |
| $E_{perfekt}$      | Energie des perfekten Festkörpers                                       | eV                |
| $E_V$              | Energie des Valenzbandes  | eV                |
| $\dot{E}/A$        | Flächenspezifischer Leistungseintrag                                    | W/cm <sup>2</sup> |
| $f_p$              | Pulsfrequenz  | kHz               |
| I                  | Stromstärke   | A                 |
| k                  | Extinktionskoeffizient  |                   |

| Formel-<br>zeichen | Bedeutung   | Einheit                   |
|--------------------|---|---------------------------|
| $k_{Gl}$           | Gleichgewichtskonstante                               |                           |
| $K$                | Gleichgewichtskonstante                               |                           |
| $K_i$              | Produkt aus Zahl der Elektronen und Löcher            |                           |
| $m$                | Masse   | kg                        |
| $m_e$              | effektive Elektronenmasse                             | kg                        |
| $m_0$              | Ruhemasse des Elektrons                               | kg                        |
| $n$                | Brechungsindex  |                           |
| $N$                | Ladungsträgerkonzentration                            | $\text{cm}^{-3}$          |
| $N_C$              | Zustandsdichte der Elektronen                         | $\text{cm}^{-3}$          |
| $N_e$              | Zahl der Elektronen/ Ladungsträgerkonzentration       | $\text{cm}^{-3}$          |
| $N_i$              | Intrinsische Ladungsträgerkonzentration               | $\text{cm}^{-3}$          |
| $N_K$              | Zahl der Defekte                                      | $\text{cm}^{-3}$          |
| $N_{krit}$         | kritische Ladungsträgerkonzentration (Mott-Kriterium) | $\text{cm}^{-3}$          |
| $N_V$              | Zustandsdichte der Löcher                             | $\text{cm}^{-3}$          |
| $p_K$              | Partialdruck einer Spezies $K$                        | Pa                        |
| $p_{O_2}$          | Sauerstoffpartialdruck                                | Pa                        |
| $q$                | Ladung eines Punktdefektes                            | C                         |
| $Q_t$              | Anzahl der Traps                                      | $\text{cm}^{-2}$          |
| $r$                | Korrekturfaktor                                       |                           |
| $R_H$              | Hall-Konstante  | $\text{m}^3/\text{C}$     |
| $R_{VIS}$          | optische Reflexion im sichtbaren Spektralbereich      | %                         |
| $R_{\square}$      | Flächenwiderstand                                     | $\Omega$                  |
| SDR                | statische Beschichtungsrate                           | $\text{nm}/\text{s}$      |
| $T$                | Temperatur  | $^{\circ}\text{C}$ oder K |
| $T_{Temper}$       | Temperatur der thermischen Behandlung                 | $^{\circ}\text{C}$        |
| $t_{off}$          | Puls-off-Zeit   | $\mu\text{s}$             |
| $t_{on}$           | Puls-on-Zeit  | $\mu\text{s}$             |
| $t_p$              | Periodendauer des Pulses                              | $\mu\text{s}$             |
| $T_{VIS}$          | optische Transmission im sichtbaren Spektralbereich   | %                         |
| $U$                | Spannung  | V                         |
| $U_H$              | Hall-Spannung   | V                         |
| $v$                | Substratgeschwindigkeit                               | $\text{m}/\text{min}$     |
| $\dot{V}_{O_2}$    | Volumenstrom von Sauerstoff                           | sccm                      |
| $\alpha_t$         | thermischer Ausdehnungskoeffizient                    | $10^{-6}/\text{K}$        |
| $\Delta H_f^{K,q}$ | Bildungsenthalpie des Defektes $K$ mit Ladung $q$     | $\text{J}/\text{mol}$     |



| Formel-<br>zeichen | Bedeutung  | Einheit             |
|--------------------|--|---------------------|
| $\Delta W$         | Auslösearbeit  | eV                  |
| $\varepsilon$      | Dielektrizitätskonstante                                     |                     |
| $\varepsilon_H$    | Dielektrizitätskonstante eines Hüllenelektrons               |                     |
| $\varepsilon_m$    | statische Dielektrizitätskonstante                           |                     |
| $\varphi$          | Kontaktwinkel  | °                   |
| $\gamma_F$         | Oberflächenenergie der Schicht                               | J/m <sup>2</sup>    |
| $\gamma_G$         | Grenzflächenenergie zwischen Schicht und Substrat            | J/m <sup>2</sup>    |
| $\gamma_S$         | Oberflächenenergie der Substrates                            | J/m <sup>2</sup>    |
| $\lambda$          | Wellenlänge  | nm                  |
| $\mu$              | Ladungsträgerbeweglichkeit                                   | cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\mu_0$            | Ladungsträgerbeweglichkeit im Kristall                       | cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\mu_{eff}$        | Effektive Beweglichkeit der Ladungsträger                    | cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\mu_{FK}$         | chemisches Potential eines Festkörpers                       | eV                  |
| $\mu_H$            | Hall-Beweglichkeit   | cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\mu_K$            | chem. Potential der Spezies K                                | eV                  |
| $\mu_K^0$          | chem. Potential der Spezies K unter Standardbedingun-<br>gen | eV                  |
| $\mu_N$            | Beweglichkeit von Elektronen                                 | cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\mu_P$            | Beweglichkeit von Löcher                                     | cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\rho$             | spezifischer elektrischer Widerstand                         | $\Omega\text{cm}$   |
| $\varrho$          | Dichte   | g/cm <sup>3</sup>   |
| $\sigma$           | elektrische Leitfähigkeit                                    | S/cm                |
| $\tau$             | Kollisionszeit/Relaxationszeit                               | s                   |
| $\omega_p$         | Plasmafrequenz   | s <sup>-1</sup>     |

#### Konstanten Bedeutung

|                 |  |
|-----------------|--|
| e               | Elementarladung $e = 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C}$                                      |
| $\varepsilon_0$ | Elektrische Feldkonstante $\varepsilon_0 = 8,8541878 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$              |
| $\hbar$         | Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi = 6,5821189 \times 10^{-16} \text{ eVs}$ |
| $k_B$           | Boltzmann-Konstante $k_B = 8,6173431 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$                                |
| R               | Gaskonstante $R = 8,31451 \text{ m}^2\text{kg/s}^2\text{Kmol}$                                   |

#### Abkürzung Bedeutung

|     |   |
|-----|---|
| CVD | engl. <i>chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung |
| DC  | engl. <i>direct current</i> , Gleichstrom                               |
| DFT | engl. <i>density function theory</i> , Verteilungsdichte-Theorie        |

**Abkürzung Bedeutung**

|        |  |
|--------|--|
| EB     | engl. <i>electron beam</i> , Elektronenstrahl                                    |
| EDX    | Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie  |
| GD-OES | Glimmentladungs-Spektroskopie  |
| GGA    | engl. <i>generalized gradient approximation</i> , allg. Gradienten-Approximation |
| IR     | Infraroter Strahlungsbereich   |
| LCD    | engl. <i>liquid crystal display</i> , Flüssigkristall-Anzeige                    |
| MF     | Mittel-Frequenz  |
| OLED   | engl. <i>organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiode               |
| PLD    | engl. <i>pulsed laser deposition</i> , Laserstrahlverdampfung                    |
| PMS    | Puls-Magnetron-Sputtern  |
| PP     | Puls-Paket-Mode  |
| PVD    | engl. <i>physical vapor deposition</i> , physikalische Gasphasenabscheidung      |
| REM    | Rasterelektronen-Mikroskopie   |
| RF     | engl. <i>radio frequency</i> , Hochfrequenz                                      |
| TCO    | engl. <i>transparent conductive oxide</i> , transparentes leitfähiges Oxid       |
| VIS    | Sichtbarer Spektralbereich von 380 nm bis 780 nm                                 |
| XPS    | Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie  |
| XRD    | Röntgendiffraktometrie   |

## Darstellung von Punktdefekten in Kröger-Vink-Notation

Die Darstellung von Punktdefekten erfolgt durch Kröger-Vink-Notation [Krö64], [Mai00]. Die Angabe der allgemeinen Form erfolgt durch ein Hauptsymbol mit der Angabe des chemischen Elementes, wobei mit  $V$  Leerstellen bezeichnet werden. Am Hauptsymbol erfolgt die Angabe der regulären Gitterplatz-Besetzung mit dem Index rechts unten. Der Index recht oben gibt die Ladung des Defekts bezogen auf die Ladung des regulären Gitterplatzes an [Kör10]. Mit  $*$  werden positive Ladungen, mit  $'$  negative Ladungen und mit  $i$  Zwischengitterplätze gekennzeichnet.

### Abkürzung Bedeutung

|               |  |
|---------------|--|
| $e'$          | Elektron, effektiv einfach negativ geladen                                     |
| $h^*$         | Loch, effektiv einfach positiv geladen   |
| $Nb_{Ti}^*$   | Substitution von Titan mit fünfwertigen Niob, effektiv einfach positiv geladen |
| $Nb_i$        | Niob auf einem Zwischengitterplatz   |
| $Nb_i^{5*}$   | fünfwertiges Niob auf einem Zwischengitterplatz                                |
| $O_i^*$       | Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz                                       |
| $Ti_i^{3*}$   | dreiwertiges Titan auf einem Zwischengitterplatz                               |
| $Ti_i^{4*}$   | vierwertiges Titan auf einem Zwischengitterplatz                               |
| $V$           | Leerstelle, nicht besetzter freier Gitterplatz                                 |
| $V_O^*$       | Sauerstoffleerstelle, effektiv einfach positiv geladen                         |
| $V_O^{**}$    | Sauerstoffleerstelle, effektiv zweifach positiv geladen                        |
| $V_{Ti}^{4'}$ | Titanleerstelle, effektiv vierfach negativ geladen                             |



# Literaturverzeichnis

- [Alb10] ALBRECHT, J.: Prüfbericht Nr. 1643712, Laborbericht Nr. OMS 061/2010 XPS-Untersuchungen an TCO-Schichten / SGS Institut Fresenius GmbH. 2010. – Forschungsbericht. – nicht veröffentlicht
- [BC09] BANERJEE, A. ; CHATTOPADHYAY, K.: *P-Type Transparent Semiconducting Delafossite  $\text{CuAlO}_{2+x}$  Thin Film*. Nova Science Publishers, New York, 2009
- [BK03] BACH, H. ; KRAUSE, D.: *Thin Films on Glass*. Springer Verlag, 2003. – ISBN 3–540–58597–4
- [Bun10] BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE, SECTION: MINING ECONOMICS (Hrsg.): *BGR-Preisindex für metallische Rohstoffe (BGR-MPI)*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, section: Mining Economics, 2010. – [www.bgr.bund.de](http://www.bgr.bund.de)
- [Bun11] BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM) (Hrsg.): *PowderCell 2.3 - Pulverdiffraktogramme aus Einkristalldaten und Anpassung experimenteller Beugungsaufnahmen*. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 2011. – [http : //www.bam.de/de/service/publikationen/powder<sub>c</sub>ell.htm](http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder_cell.htm)
- [Dav67] DAVIDSE, P. D.: Theory and practice of RF sputtering. In: *Vacuum* 17 (1967), S. 139–145
- [Die03] DIEBOLD, U.: The surface science of titanium dioxide. In: *Surface Science Reports* 48 (2003), S. 53–229
- [EKR08] ELLMER, K. ; KLEIN, A. ; RECH, B.: *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer-Verlag, 2008. – ISBN 978–3–540–73611–0
- [EM08a] ELLMER, K. ; MIENTUS, R.: Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 5829–5835
- [EM08b] ELLMER, K. ; MIENTUS, R.: Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 4620–4627

- [Ern01] ERNST, K.: *Die eta-Solarzelle: Ein neues Solarzellenkonzept mit extrem dünnem Absorber auf der Basis einer strukturierten TiO<sub>2</sub>/CdTe-Grenzfläche*, TU Berlin, Diss., 2001
- [EZ07] EXARHOS, G. ; ZHOU, X.: Discovery-based design of transparent conducting oxide films. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 7025–7052
- [FhI09] FHI-FEP DRESDEN (Hrsg.): *Informationsflyer zum Thema Unipolare und Bipolare Schalteinheit für das Puls-Magnetron-Sputtern UBS-C2*. FhI-FEP Dresden, 2009. – [http : // www.fep.fraunhofer.de/leistang/schluessele/usb – c2.asp](http://www.fep.fraunhofer.de/leistang/schluessele/usb-c2.asp)
- [FhI10a] FHI-FEP DRESDEN (Hrsg.): *ILA 750 Vertikale in-line Sputteranlage, Informationsflyer zur Durchlauf-Beschichtungsanlage*. FhI-FEP Dresden, 2010. – [http : // www.fep.fraunhofer.de](http://www.fep.fraunhofer.de)
- [FhI10b] FHI-FEP DRESDEN (Hrsg.): *ILA 900 vertical in-line sputter plant (speci-ally for layer stacks), Informationsflyer zur Durchlauf-Beschichtungsanlage*. FhI-FEP Dresden, 2010. – [http : // www.fep.fraunhofer.de](http://www.fep.fraunhofer.de)
- [FhI11] FHI-FEP DRESDEN (Hrsg.): *Informationsflyer: Advanced Transparent Conductive Coatings on Flat and Flexible Substrates*. FhI-FEP Dresden, 2011. – [http : // www.fep.fraunhofer.de/geschfeld/GeschFeld1.asp](http://www.fep.fraunhofer.de/geschfeld/GeschFeld1.asp)
- [FHY<sup>+</sup>05] FURUBAYASHI, Y. ; HITOSUGI, T. ; YAMAMOTO, Y. ; INABA, K. ; KINO-DA, G. ; HIROSE, Y. ; SHIMADA, T. ; HASEGAWA, T.: A transparent metal: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 252101
- [Fie06] FIERRO, J. L. G.: *Metal Oxides, Chemistry and Applications*. Taylor and Francis, 2006. – ISBN 0–8247–2371–6
- [FKGF10] FIETZKE, F. ; KLOSTERMANN, H. ; GOTTFRIED, Chr. ; FRACH, P.: Gepulstes Magnetronsputtern mit hoher Leistungsdichte - Versuch einer kritischen Bewertung. In: EFDS - WORKSHOP GEPULSTE HOCHIONI-SIERTE PLASMEN - VON DER GRUNDLAGE ZUR ANWENDUNG (Hrsg.): *Proceedings*. Dresden - Deutschland, 2010
- [FM10] FACCHETTI, A. ; MARKS, T.: *Transparent Electronics*. Wiley Verlag, 2010. – ISBN 978–0–470–99077–3
- [GH10] GUILLEN, C. ; HERRERO, J.: Heat-resistance of Al:ZnO-based transparent electrodes as substrates for organic photovoltaics. In: 25<sup>TH</sup> EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION - EU PVSEC (Hrsg.): *Proceedings*. Valencia - Spain, 2010. – Poster Nr.: 1DV.4.3

- 
- [GHD<sup>+</sup>07] GILLISPIE, M. A. ; HEST, M. F. A. M. ; DABNEY, M. S. ; PERKINS, J. D. ; GINLEY, D. S.: rf magnetron sputter deposition of transparent conducting Nb-doped TiO<sub>2</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 033125
- [Glä99] GLÄSER, H. J.: *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*. Verlag Karl Hofmann, 1999. – ISBN 3-7780-1041-7
- [Glö06] GLÖSS, D.: *Einfluss von Beschichtungsparametern auf den Teilchen- und Energiestrom zum Substrat und Auswirkungen auf ausgewählte Eigenschaften von Titanoxidschichten beim reaktiven Puls-Magnetron-Sputtern*, TU Chemnitz, Diss., 2006
- [GLZ08] GUILLEN, J. O. ; LANY, S. ; ZUNGER, A.: Atomic control of conductivity versus ferromagnetism in wide-gap oxides via selective doping: V, Nb, Ta in anatase TiO<sub>2</sub>. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), S. 036601
- [GO91] GRÄTZEL, M. ; O'REGAN, B.: A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. In: *Nature* 353 (1991), S. 6346
- [Goo11] GOODFELLOW GMBH (Hrsg.): *Materialinformation*. GoodFellow GmbH, 2011. – [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)
- [Gör08] GÖRRN, P.: *Transparente Elektronik für Aktiv-Matrix Display*, TU Braunschweig, Diss., 2008
- [Gra07] GRANQVIST, C. G.: Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), S. 1529–1598
- [Hei08] HEIMKE, B.: RF superimposed DC sputtering of zinc tin oxide (ZTO) and indium zinc oxide (IZO). In: 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COATING ON GLASS AND PLASTICS - ICCG (Hrsg.): *Proceedings*. Eindhoven - Niederlande, 2008
- [HH10] HITOSUGI, T. ; HASEGAWA, T.: TiO<sub>2</sub>-based transparent conductors. In: 3RD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRANSPARENT CONDUCTIVE MATERIALS (Hrsg.): *Proceedings*. Hersonissos - Greece, 2010
- [HKH<sup>+</sup>09] HEIMKE, B. ; KOPTE, T. ; HARTUNG, U. ; NYDERLE, R. ; JUNGHÄHNEL, M. ; KRAUSE, U. ; BRAUN, J.: RF superimposed DC Sputtering of Transparent Conductive Oxides (TCO) for Solar Cell Applications. In: 24TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION - EU PVSEC (Hrsg.): *Proceedings*. Hamburg - Deutschland, 2009. – Poster Nr.: 3AV.2.14

- [HKY<sup>+</sup>08] HITOSUGI, T. ; KAMISAKA, H. ; YAMASHITA, K. ; NOGAWA, H. ; FURUBAYASHI, Y. ; YAMADA, N.: Electronic Band Structure of Transparent Conductor: Nb-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>. In: *Applied Physics Express* 1 1 (2008), S. 111203
- [Hol95] HOLLEMANN, A.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Verlag de Gruyter, 1995. – ISBN 3–11–012641–9. – S. 62
- [HUN<sup>+</sup>08] HITOSUGI, T. ; UEDA, A. ; NAKAO, S. ; YAMADA, N. ; FURUBAYASHI, Y. ; HIROSE, Y. ; KONUMA, S. ; SHIMADA, T. ; HASEGAWA, T.: Transparent conducting properties of anatase Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> polycrystalline films on glass substrate. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 5750–5753
- [HVR06] HUNSCHE, B. ; VERGÖHL, M. ; RITZ, A.: Investigation of TiO<sub>2</sub> based thin films deposited by reactive magnetron sputtering for use at high temperatures. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), S. 188–192
- [HYN<sup>+</sup>09] HIROSE, Y. ; YAMADA, N. ; NAKAO, S. ; HITOSUGI, T. ; SHIMADA, T. ; HASEGAWA, T.: Large electron mass anisotropy in a d-electron-based transparent conducting oxide: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> epitaxial films. In: *Physical review B* 79 (2009), S. 165108
- [JJ09] JUNGHÄHNEL, M. ; JUNGHÄHNEL, M.: *Interner Laborbericht: Verhalten von gepulsten ITO-Magnetronentladungen*. 2009. – FhI-FEP Dresden
- [JM07] JERMAN, M. ; MERGEL, D.: Structural investigation of thin TiO<sub>2</sub> films prepared by evaporation and post-heating. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 6904–6908
- [JNBJ04] JEONG, B. S. ; NORTON, D. P. ; BUDAI, J. D. ; JELLISON, G. E.: Epitaxial growth of anatase by reactive sputter deposition using water vapor as the oxidant. In: *Thin Solid Films* 446 (2004), S. 18–22
- [Kam71] KAMINS, T. I.: Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon. In: *Journal of Applied Physics* 42 (1971), S. 4357–4365
- [KC06] KASAP, S. ; CAPPER, P.: *Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Verlag, 2006. – ISBN 978–0–387–26059–4
- [KGH<sup>+</sup>06] KLINGSHIRN, C. ; GRUNDMANN, M. ; HOFFMANN, A. ; MEYER, B. ; WAAG, A.: Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter. In: *Physik Journal* 5 (2006), S. 33–38
- [Kit06] KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006. – ISBN 3–486–57723–9
- [KKW<sup>+</sup>98] KIRCHHOFF, V. ; KOPTE, T. ; WINKLER, T. ; SCHULZE, M. ; WIEDEMUTH, P.: Dual magnetron sputtering (DMS) system with sine



- wave power supply for large area coating. In: *Surface and Coatings Technology* 98 (1998), S. 828–833
- [KM86] KESTER, D. J. ; MESSIER, R.: Predicting negative ion resputtering in thin films. In: *Journal Vacuum Science and Technology* A4 (1986), S. 496–499
- [KP03] KAISER, N. ; PULKER, H.: *Optical Interference Coatings*. Springer Verlag, 2003. – ISBN 3–540–00364–9
- [Krö64] KRÖGER, F. A.: *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1964
- [Kör10] KÖRBER, C.: *Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten*, TU Darmstadt, Diss., 2010
- [KYH+97] KAWAZOE, H. ; YASUKAWA, M. ; HYODO, H. ; KURITA, M. ; YANAGI, H. ; HOSONO, H.: P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ . In: *Nature* 389 (1997), S. 939–942
- [LHM94] LÖBL, P. ; HUPPERTZ, M. ; MERGEL, D.: Nucleation and growth in  $\text{TiO}_2$  films prepared by sputtering and evaporation. In: *Thin Solid Films* 251 (1994), S. 72–79
- [Mad91] MADELUNG, O.: *Semiconductors (Group IV Elements and II-V Compounds)*. Data in Science and Technology, Springer-Verlag, 1991. – ISBN 3–540–53150–5
- [Mai00] MAIER, J.: *Festkörper - Fehler und Funktion*. Teubner Verlag, 2000. – ISBN 3–519–03540–5
- [Mer11] MERGEL, D.: Keimbildung und Wachstum von  $\text{TiO}_2$  in dünnen Schichten. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 23 (2011), S. 20–23
- [MF99] MORIKAWA, H. ; FUJITA, M.: Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by d.c. magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 339 (1999), S. 309–313
- [Mod06] MODES, T.: *Struktur und Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  - Schichten, abgeschieden durch reaktive plasmaaktivierte Elektronenstrahl-Bedampfung*, TU Bergakademie Freiberg, Diss., 2006
- [MRSV04] MÜLLER, J. ; RECH, B. ; SPRINGER, J. ; VANECEK, M.: TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. In: *Solar Energy* 77 (2004), S. 917–930
- [Nat10] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST (Hrsg.): *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. National Institute of Standards and Technology - NIST, 2010. – [www.nist.gov](http://www.nist.gov)

- [NMR05] NAVALE, S. C. ; MURUGAN, A. V. ; RAVI, V.: Varistors based on Ta-doped  $\text{TiO}_2$ . In: *Ceramics International* 33 (2005), S. 301–303
- [NPSK<sup>+</sup>06] NA-PHATTALUNG, S. ; SMITH, M. F. ; KIM, K. ; DU, M. ; WEI, S. ; ZHANG, S. ; LIMPIJUMNONG, S.: First-principles study of native defects in anatase  $\text{TiO}_2$ . In: *Physical Review B* 73 (2006), S. 125205
- [PA06] POORTMANS, J. ; ARKHIPOV, V.: *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*. Wiley-Verlag, 2006. – ISBN 10 0-470-09126-6 (HB)
- [Pau74] PAUL, R.: *Halbleiterphysik*. VEB Verlag Technik Berlin, 1974
- [PG09] PERKIN, J. D. ; GINLEY, D. S.: Transparent conducting oxides for advanced photovoltaic applications. In: *Photovoltaics International* Bd. 3 (2009), S. 95
- [PK05] PARK, Y. ; KIM, K.: Structural and optical properties of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  thin films: Effects of Co doping. In: *Thin Solid Films* 484 (2005), S. 34–38
- [RBH09] RÄDLEIN, E. ; BROKMANN, U. ; HESSE, A.: Common features of glass surface degradation. In: GLASS PERFORMANCE DAYS (Hrsg.): *Proceedings Glass Performance Days - GPD 2009*. Tampere - Finnland, 2009
- [Rie07] RIEDEL, E.: *Moderne Anorganische Chemie*. Verlag de Gruyter, 2007. – ISBN 978-3-11-019060-1
- [SAKS08] SATO, Y. ; AKIZUKI, H. ; KAMIYAMA, T. ; SHIGESATO, Y.: Transparent conductive Nb-doped  $\text{TiO}_2$  films deposited by direct-current magnetron sputtering using  $\text{TiO}_{2-x}$  target. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 5758–5762
- [Sch00] SCHULZE, M.: *Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen*, Universität Magdeburg, Diss., 2000
- [Sch10] SCHOTT AG (Hrsg.): *Datenblatt BoroFloat 33*. Schott AG, 2010. – [www.schott.com](http://www.schott.com)
- [Set75] SETO, J. Y. W.: The electrical properties of polycrystalline silicon films. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), S. 5247–5254
- [SGR<sup>+</sup>93] SCHILLER, S. ; GOEDICKE, K. ; RESCHKE, J. ; KIRCHHOFF, V. ; SCHNEIDER, S. ; MILDE, F.: Pulsed magnetron sputter technology. In: *Surface and Coatings Technology* 61 (1993), S. 331–337
- [SN07] SZE, S. M. ; NG, Kwok K.: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Verlag, 2007. – ISBN 0-471-14323-5

- 
- [SNBN08] SHEPPARD, L. R. ; NOWOTNY, M. K. ; BAK, T. ; NOWOTNY, J.: Effect of cooling on electrical conductivity of  $\text{TiO}_2$ . In: *basic solid state physics* 245 Nr.9 (2008), S. 1816–1827
- [SRMC85] SCREENIVAS, K. ; RAO, T. S. ; MANSNIGH, A. ; CHANDRA, S.: Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1985), S. 384
- [Szy01] SZYSZKA, B.: Transparente und leitfähige Oxidschichten. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* Nr. 1 (2001), S. 38–45
- [TCN09] TONOOKA, K. ; CHIU, T. W. ; NIKUCHI, N.: Preparation of transparent conductive  $\text{TiO}_2$ :Nb thin films by pulsed laser deposition. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), S. 9695–9698
- [Tho77] THORNTON, J. A.: High rate thick film growth. In: *Annual Review Material Science* 7 (1977), S. 239–260
- [TK00] TREICHEL, O. ; KIRCHHOFF, V.: The influence of pulsed magnetron sputtering on topography and crystallinity of  $\text{TiO}_2$  films on glass. In: *Surface and Coatings Technology* 213 (2000), S. 268–272
- [TNO10] mündliche Angabe Targethersteller
- [Vog92] VOGEL, Prof. W.: *Glaschemie*. Springer-Verlag, 1992. – ISBN 3–540–55171–9
- [W. 07] W. THEISS HARD- AND SOFTWARE (Hrsg.): *Scout Technical Manual - Bedienungsanleitung zur Software Code*. W. Theiss Hard- and Software, 2007. – [www.wtheiss.com](http://www.wtheiss.com)
- [WBK06] WEIBEL, A. ; BOUCHET, R. ; KNAUTH, P.: Electrical properties and defect chemistry of anatase ( $\text{TiO}_2$ ). In: *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 229–236
- [WD05] WANG, Y. ; DOREN, D. J.: Electronic structures of V-doped anatase  $\text{TiO}_2$ . In: *Solid State communications* 136 (2005), S. 142–146
- [Wei99] WEIS, T.: *Modellstudien zum Ladungsträgertransport über Korngrenzen in photovoltaischen Materialien*, FU Berlin, Diss., 1999
- [Win02] WINKLER, T.: Puls-Magnetron-Sputtering - Developments and Application Trends. In: 45TH ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE OF THE SOCIETY OF VACUUM COATERS - SVC (Hrsg.): *Proceedings*. Lake Buena Vista, Florida - USA, 2002
- [Win03] WINKLER, J.: *Titandioxid*. Vincent Network, 2003. – ISBN 3–87870–738–X

- [WKP08] WAGER, J. F. ; KESZLER, D.A. ; PRESLEY, R. E.: *Transparent Electronics*. Springer Verlag, 2008. – ISBN 978–0–387–72341–9
- [WLF+68] WEISSMANTEL, Prof. C. ; LENK, Prof. R. ; FORKER, Prof. W. ; LUDLOFF, Prof. R. ; HOPPE, Prof. J.: *Atom - Struktur der Materie*. VEB Bibliographisches Institut Leipzig, 1968
- [WML10] WANG, C. ; MEINHARDT, J. ; LÖBMANN, P.: Growth mechanism of Nb-doped TiO<sub>2</sub> (TNO) sol-gel multilayer films characterized by SEM and focus/defocus TEM. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53 (2010), S. 148–153
- [WRG+96] WALDE, H. ; RESCHKE, J. ; GOEDICKE, K. ; WINKLER, T. ; KIRCHHOFF, V. ; FRACH, P.: *Verfahren und Schaltung zur bipolaren pulsförmigen Energieeinspeisung in Niederdruckplasmen*. Patent-Nr. DE 4438463 C1, 1996
- [YHH+08] YAMADA, N. ; HITOSUGI, T. ; HOANG, N. ; FURUBAYASHI, Y. ; HIROSE, Y. ; KONUMA, S. ; SHIMADA, T. ; HASEGAWA, T.: Structural, electrical and optical properties of sputter-deposited Nb-doped TiO<sub>2</sub> (TNO) polycrystalline films. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 5754–5757
- [YHK+10] YAMADA, N. ; HITOSUGI, T. ; KASAI, J. ; HOANG, N. ; NAKAO, S. ; HIROSE, Y. ; HASEGAWA, T.: Transparent conductive Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> (TNO) films sputtered from various oxide targets. In: *Thin Solid Films* 518 (2010), S. 3101–3104
- [ZKY+07] ZHANG, S. X. ; KUNDALIYA, D. C. ; YU, W. ; DHAR, S. ; YOUNG, S. ; SALAMANCA-RIBA, L. G. ; OGALE, S. ; VISPUTE, R. ; VENKATESAN, T.: Niobium doped TiO<sub>2</sub>: Intrinsic transparent metallic anatase versus highly resistive rutile phase. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), S. 013701
- [ZMS+04] ZYWITZKI, O. ; MODES, T. ; SAHM, H. ; FRACH, P. ; GOEDICKE, K. ; GLÖSS, D.: Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering. In: *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004), S. 538–543
- [Zyw10] ZYWITZKI, O.: *REM Aufnahme CdTe Solarzelle*. 2010. – FhI-FEP Dresden
- [ZZL+10] ZHAO, L. ; ZHAO, X. ; LIU, J. ; ZHANG, A. ; WANG, D. ; WEI, B.: Fabrications of Nb-doped TiO<sub>2</sub> (TNO) transparent conductive oxide polycrystalline films on glass substrates by sol-gel method. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53 (2010), S. 475–479

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen einen Dank aussprechen, die mir während der Zeit der Erstellung dieser Arbeit unterstützend zur Seite standen.

Ich danke von ganzem Herzen **Prof. Dr. Edda Rädlein** der Fakultät Maschinenbau, Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, der TU Ilmenau für die freundliche Bereitschaft der wissenschaftlichen Betreuung dieser Arbeit, die allseits sehr gute fachliche engagierte Beratung und für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei **Prof. Dr. Peter Schaaf** des Fachgebietes Werkstoffe der Elektrotechnik, der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der TU Ilmenau, und bei **Dr. Johannes Strümpfel**, Senior Scientist der von ARDENNE Anlagentechnik GmbH Dresden und Vorstandsvorsitzender der Europäischen Forschungsgesellschaft dünner Schichten (EFDS), für die freundliche Beratung und für die Bereitschaft der Begutachtung meiner Arbeit.

Großer Dank geht an **Prof. Dr. Volker Kirchhoff** und **Dr. Torsten Kopte** vom Fraunhofer FEP, die mich von Anfang an in meinem Vorhaben unterstützt haben und vor allem die Rahmenbedingungen und den notwendigen Freiraum zum Gelingen dieser Arbeit geschaffen haben.

Besonders danke ich **Dr. Heidrun Klostermann** für die Unterstützung und Motivation das Vorhaben zu beginnen, die vielen Diskussionen, ihren fachlichen und freundschaftlichen Rat. Ich danke ganz herzlich **Klaus Goedicke**, einem der Väter der Puls-Sputtertechnik, für die vielen Stunden Diskussion und seinen freundschaftlichen Rat. Durch ihn wurde mir erst so richtig bewusst, was für eine Revolution die Entwicklung des Puls-Magnetron-Sputterns für die Dünnschichtbeschichtung war. Ich danke **Dr. Olaf Zywitzki** für seine Arbeit bei der Analyse der  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten und die vielen fachlichen Diskussionen. **Hagen Sahm** danke für seine Unterstützung in werkstoffwissenschaftlichen Fragen. **Terence Fiegler** danke ich besonders für seine Unterstützung im Kampf mit der Rechentechnik.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinem Mann Michael, der mir den Rücken gestärkt hat, diese Arbeit durchzuführen, für seine aufbauenden Worte und für sein Wissen, dass ich diese Arbeit „selbstverständlich“ schaffe. Danke für deine Liebe und deine Geduld! Meinen Kindern Julia und Lucas danke ich für die Kraft, die ihr mir gebt und eure Darstellung der Leichtigkeit des Seins. An den Tagen, an denen ich nicht bei euch sein konnte, war ich sehr froh zu wissen, dass ihr trotzdem glücklich seid. Oma Ruth danke ich für die herzliche und tatkräftige Unterstützung zu Hause bei ganz vielen alltäglichen Dingen, die ich nicht leisten

konnte. Ich danke auch meinen Eltern und Schwestern für ihre Unterstützung aus der Ferne.

Meinen Kolleginnen, Kollegen und Freunden am Fraunhofer FEP in Dresden danke ich für ihre Unterstützung, sei es mit bereitgestellter Fachliteratur, Diskussionen und aufbauenden Gesprächen. Abschließend möchte ich all denen danken, die hier nicht namentlich erwähnt wurden, mich aber in den letzten drei Jahren ebenfalls bei meiner Arbeit unterstützt haben.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Abscheidung von neuartigen transparenten leitfähigen Niob-dotierten Titanoxidschichten ( $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ) auf großen Flächen durch Magnetron-Sputtern. Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung der optischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  sowie der Struktur in Abhängigkeit von den Bedingungen bei der Schichtabscheidung und einer anschließenden thermischen Behandlung.

Durch Gleichstrom- und Puls-Magnetron-Sputtern von oxidischen Targets und einer anschließenden thermischen Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  im Hochvakuum wurden auf eine Fläche von  $(300 \times 300) \text{ mm}^2$  transparente leitfähige  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -Schichten mit einem spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich  $(7 \dots 9) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  und einem Extinktionskoeffizienten bei  $550 \text{ nm}$  von  $0,02$  abgeschieden. Die Eigenschaften der Schichten sind stark abhängig von ihrem Gefüge.  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  in der Anatas-Modifikation zeigt gute elektrische Leitfähigkeit. Freie Ladungsträger werden durch fünfwertige Nb-Ionen erzeugt, die sich auf einem regulären Ti-Gitterplatz befinden. Die Ladungsträgerkonzentration steigt mit steigender Zahl der substituierten Ionen. Die Korngrenzen bestimmen und begrenzen die Beweglichkeit der Ladungsträger. Transparentes leitfähiges  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  zeichnet sich durch einen hohen Brechungsindex von ca.  $2,5$  bei  $550 \text{ nm}$  aus und ist besonders chemisch beständig bis zu Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$ .

Die Beschichtungen und ein Großteil der Untersuchungen wurden am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik Dresden im Rahmen des Projektes *Plaspro* durchgeführt, welches von der Europäischen Union und dem Freistaat Sachsen gefördert wurde (Fördernummer 12896/2155).

## Schlagwörter

Titanoxid, Transparente leitfähige Oxide (TCO), Transparente Elektrode, Dotierung, Puls-Magnetron-Sputtern (PMS), Großflächenbeschichtung, Punktdefekte, Korngrenzen

## Abstract

This thesis is about the deposition of novel transparent conductive niobium-doped titania ( $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ) thin films on large area by magnetron sputtering. The objective of the work was to investigate the optical and electrical properties of  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  films and their structure in dependence on the conditions during deposition of the layers and subsequent thermal annealing.

Direct current sputtering and pulse magnetron sputtering of oxidic targets followed by a thermal treatment at  $450^\circ\text{C}$  under high vacuum conditions allowed synthesis of transparent conductive  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ -layers with a resistivity in the range of  $(7 \dots 9) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  and an extinction coefficient at 550 nm of 0.02 on an area of  $(300 \times 300) \text{ mm}^2$ . The properties of the layers strongly depend on their structure. The anatase phase is responsible for good electrical conductivity. Free charge carriers are generated by pentavalent Nb ions, which are located on a regular Ti lattice site. The carrier density increases with increasing number of substituted ions. The grain boundaries determine and limit the carrier mobility. Transparent conductive  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  is characterized by a high refractive index of about 2.5 at 550 nm and is chemically stable up to temperatures of  $700^\circ\text{C}$ .

The film depositions and the majority of the characterization work were carried out at the Fraunhofer Institute for Electron Beam and Plasma Technology FEP, Dresden, as frame work of the project *Plaspro*, which was funded by the European Union and the Free State of Saxony under grant number 12896/2155.

## Keywords

Titanium oxide, titania, transparent conductive oxide (TCO), transparent electrode, doping, pulse magnetron sputtering (PMS), large area coating, point defect, grain boundaries



